

Technische Universität Clausthal
Fakultät für Energie- und Wirtschaftswissenschaften

Aufbau und Erprobung eines propanbetriebenen SOFC-Systems

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Ralph-Uwe Dietrich

georen am 19.05.1962 in Ludwigslust

genehmigt von der Fakultät
für Energie- und Wirtschaftswissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

6. März 2013

Vorsitzender der Prüfungskommission

Prof. Dr.-Ing. Norbert Meyer

Berichterstatter

Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz

Mitberichterstatter

Prof. Dr. techn. Reinhard Leithner

Ralph-Uwe Dietrich

Aufbau und Erprobung eines propanbetriebenen SOFC-Systems

Dissertation

Technische Universität Clausthal

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit fasst die gewonnenen Erfahrungen als Leiter des Projektes “Systemdemonstrator für die Energieversorgung dezentraler Anlagen” im Zeitraum 2004 bis 2007 am Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH (CUTECH) zusammen. Hiermit werden die Möglichkeiten und Grenzen der SOFC-Technologie für portable Stromversorgungssysteme zum Zeitpunkt der Projektbearbeitung dokumentiert und die bestehenden Aufgaben für die Markteinführung derartiger Produkte abgeleitet.

Im theoretischen Teil werden die Grundlagen der SOFC-Brennstoffzelle zusammengefasst und dabei das Funktionsprinzip, der Stand der Materialforschung sowie die thermodynamische Beschreibung, abgeleitet von der reversiblen Zellspannung und ihren Einflussparametern, erläutert.

Für die Charakterisierung der Brennstoffzelle wurde zunächst auf Einzelmessungen zurückgegriffen, bis erste eigene Stackuntersuchungen zur Verfügung standen. Die Auswertung der Messungen erfolgte anhand zellflächenspezifischer Kenngrößen, um die Leistung von Brennstoffzellen, Stacks und Systemen untereinander vergleichen zu können. Es wurde gezeigt, dass sich der flächenspezifische Zellwiderstand sowohl zwischen Zelle und Stack als auch in Abhängigkeit vom Betriebspunkt verändert und als dimensionslose Kenngröße für die Systemauslegung nicht einsetzbar ist.

Die für den verfahrenstechnischen Systemaufbau einer portablen Energieversorgung erforderlichen Komponenten werden im Detail beschrieben und mögliche Optionen bei der Systemgestaltung erläutert. Die Komponenten Entschwefelungsstufe, Reformier für die partielle Oxidation von Propan, Brennstoffzelle und Nachverbrennung wurden entsprechend den jeweils vorliegenden Informationen zur möglichen Stackleistung sowie der vom Projektziel vorgegebenen Randbedingungen dimensioniert, gefertigt und charakterisiert. Der Systembetrieb nach dem Zusammenbau mit teilweise degradiertem Stack ermöglicht die Abschätzung thermischer Verluste der Einzelkomponenten. Die erforderliche Menge an Propanzudosierung für die Erzeugung von einem Kilowatt elektrischer Dauerleistung sowie fünf Kilowatt Nutzwärme mit den hier verwendeten Systemkomponenten und einem leistungsfähigen SOFC-Stack entsprechend den Systemvorgaben wird extrapoliert.

Die Auswertung des Systembetriebs dient zur Erarbeitung von Verbesserungspotenzialen auf Zell-, Stack-, Komponenten- und Systemebene, die in zukünftigen Produktentwicklungen zu berücksichtigen sind und in nachfolgenden Projekten z. T. bereits aufgegriffen werden. Mit dieser Arbeit sollen Anregungen für neue Konzepte zur SOFC-Systementwicklung am CUTECH-Institut und darüber hinaus gewonnen werden.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am CUTEC-Institut im Rahmen des vom Land Niedersachsen und dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) geförderten Projektes “Systemdemonstrator für die Energieversorgung dezentraler Anlagen”.

Ich möchte mich bei meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr.-Ing. Otto Carlowitz, für die Möglichkeit bedanken, an seinem Institut zu promovieren.

Herrn Prof. Dr. techn. Reinhard Leithner vom Institut für Wärme- und Brennstofftechnik der Technischen Universität Braunschweig danke ich für die kritische Prüfung dieser Arbeit und die Übernahme der Co-Berichterstattung.

Große Anteile am Zustandekommen des hier beschriebenen Projektes gebühren dem ehemaligen Leiter Forschung und Entwicklung der H.C. Starck GmbH in Goslar, Dr. Gerhard Gille, Professor Günter Borchardt vom Institut für Metallurgie der TU Clausthal sowie Professor Hans-Peter Beck vom Institut für Elektrische Energietechnik der TU Clausthal.

Viele Kollegen haben zum Gelingen des Projektes und damit zu den Voraussetzungen für diese Arbeit beigetragen. Ich bedanke mich bei den beteiligten Mitarbeitern des CUTEC-Institutes und den Bearbeitern der am Projekt beteiligten Institute Hanno Stagge, Lars Dörrer, Karl Dammeier und Sebastian Rubin für die Zusammenarbeit.

Dr. Ralph Otterstedt von der H.C. Starck GmbH war mit vielen Ratschlägen und eigenen Zelluntersuchungen am Projekt beteiligt und lieferte viele wertvolle Hinweise und Korrekturen einzelner Abschnitte dieser Arbeit. Den Kollegen der staxera GmbH, insbesondere Dr. Christian Wunderlich und Björn-Erik Mai, sei für die Bereitstellung von SOFC-Stacks und viele weitere Informationen und Hilfestellungen zum Betrieb gedankt.

Dr. Andreas Lindermeir war mir über sechs Jahre ein inspirierender Partner am CUTEC-Institut, mit dem gemeinsam viele Ideen zur Weiterentwicklung der SOFC-Technologie am Institut verwirklicht werden konnten. Nicht nur für die Durchsicht dieser Arbeit und die vielen Anregungen gebührt ihm mein besonderer Dank.

Ich bedanke mich bei meinen Eltern Dr. Werner und Margot Dietrich, die ihren drei Kindern ein Studium ermöglicht haben. Zu guter letzt möchte ich meiner Frau Kerstin sowie Maja und Jan danken, dass Sie mich stets unterstützt, motiviert und meine viele Abwesenheit toleriert haben.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Danksagung	II
Inhaltsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	VIII
Abkürzungsverzeichnis	XIII
Lateinische Symbole	XIII
Griechische Symbole	XIII
Abkürzungen	XIII
Tiefgestellte Indizes	XIII
1 Einleitung	1
1.1 Die Energieumwandlung im gesellschaftlichen Fokus	1
1.2 Chancen der SOFC-Brennstoffzelle	3
1.2.1 Brennstoffflexibilität und Einsatzmöglichkeiten der SOFC	4
1.2.2 Überwindung der Markteintrittsbarrieren	4
1.2.3 Vergleich mit Batterielösungen	6
1.2.4 Dezentrale Stromerzeugung mit Dieselgeneratoren	8
1.2.5 Dezentrale Stromerzeugung mit Brennstoffzellensystemen	8
1.3 Propan als Brennstoff für Brennstoffzellen	9
2 Die SOFC-Brennstoffzelle	11
2.1 Das Funktionsprinzip der SOFC-Brennstoffzelle	11
2.2 Materialkombinationen in einer SOFC	13
2.2.1 Elektrolyt	13
2.2.1.1 Zirkonoxid	14
2.2.1.2 Dotierung von Zirkonoxid	14
2.2.1.3 Materialalternativen für zirkonoxidbasierte Elek-	
trolyte	19
2.2.1.4 Minimierung der Elektrolytschichtdicke	21

2.2.2	Anode	21
2.2.2.1	Nickel	22
2.2.2.2	Keramik	24
2.2.2.3	Cermet	24
2.2.2.4	Mikrostruktur und Porosität	25
2.2.2.5	Alternative Katalysatoren	26
2.2.3	Kathode	27
2.2.4	Interkonnektoren	29
2.2.5	Dichtungen	30
2.3	SOFC-Stacks	30
2.4	Systemkonzepte	32
3	<i>Thermodynamische Beschreibung der SOFC</i>	35
3.1	Die reversible Zellspannung	35
3.1.1	Die reversible Zellspannung der Wasserstoffoxidation	36
3.1.2	Die reversible Zellspannung der Oxidation verschiedener Brennstoffe	39
3.1.3	Einfluss der Brenngaskonzentration auf den theoretischen Wirkungsgrad	42
3.1.4	Druckeinfluss auf die reversible Zellspannung der Wasserstoffoxidation	44
3.2	Stromfluss durch die Brennstoffzelle	45
3.2.1	Stoffumsatz in der Brennstoffzelle	46
3.2.2	Verringerung der Nernst-Spannung durch Stoffumsatz in der SOFC	46
3.2.3	Einfluss der Brenngasausnutzung auf den Wirkungsgrad der verlustfreien SOFC	48
3.2.4	Teilwiderstände der elektrochemischen Reaktion	49
3.2.4.1	Ohmscher Widerstand	52
3.2.4.2	Aktivierungswiderstand der Elektroden	52
3.2.4.3	Diffusionswiderstand des Gastransportes	54
3.3	Elektrischer Wirkungsgrad der SOFC-Brennstoffzelle	55
3.4	Elektrischer Wirkungsgrad des SOFC-Stacks	56
4	<i>Komponenten des SOFC-Systemdemonstrators</i>	57
4.1	Propanreinigung von Schwefelverbindungen	58
4.2	Reformierung	60
4.2.1	Vergleich möglicher Reformierungsverfahren	62
4.2.1.1	Dampfreformierung	62
4.2.1.2	Trockenreformierung	63
4.2.1.3	Partielle Oxidation	63
4.2.1.4	Autotherme Reformierung	66

4.2.1.5	Kombination aus Dampf- und Trockenreformierung	66
4.2.2	Untersuchungen zur katalytischen partiellen Oxidation von Propan	67
4.3	Brennstoffzelle	72
4.3.1	Die Brennstoffzelle ESC2 unter Standardbedingungen	72
4.3.1.1	Spannungs-Stromdichte-Kennlinie unter Standardbedingungen	73
4.3.2	Systemspezifische Dimensionierung eines SOFC-Stacks	78
4.3.3	Die Brennstoffzelle ESC2 im Betrieb mit Propan-POX-Reformat	80
4.3.4	Der Mk100-Stack unter Standardbedingungen	84
4.3.5	Experimentelle Untersuchungen zum Betriebsverhalten des Mk100-Stacks	89
4.4	Nachverbrennung und Wärmeauskopplung	96
4.4.1	Nachverbrennung	96
4.4.2	Wärmeauskopplung	103
4.4.3	Inbetriebnahme der Nachverbrennung	106
5	<i>Gesamtsystem</i>	114
5.1	Erarbeitung des Systemkonzeptes	114
5.2	Aufbau des Gesamtsystems	117
5.3	Charakterisierung des Systembetriebs	121
5.3.1	Stackleistung im Gesamtsystem	122
5.3.2	Stackregeneration	123
5.3.3	Thermische Abstrahlung des Demonstrators	123
5.3.4	Begutachtung des Mk100-Stacks nach Betrieb im Demonstrator	125
5.4	Energiebilanz und Systemwirkungsgrad	126
6	<i>Auswertung</i>	128
6.1	Propanreinigung von Schwefelverbindungen	129
6.2	Reformer	129
6.3	SOFC-Stack Mk100	130
6.4	Nachverbrennung	131
6.5	Gesamtsystem	131

Literaturverzeichnis

A

Tabellenverzeichnis

1.1	Vergleich eines propanbetriebenen SOFC-Systems mit einer zukünftigen Li-Ionen-Batterie	7
1.2	Leistungskennzahlen des VeGA Brennstoffzellensystems (ohne Kraftstoff) [Truma Gerätetechnik GmbH & Co. KG (2011)] . .	9
2.1	Stoffdaten kommerzieller Elektrolytsubstrate [Kerafol (2009)], Vergleichswerte in Klammern aus [Betz (2011)]	19
2.2	Oxidationsbedingungen für Nickel zu Nickeloxid an einer SOFC-Anode (Gleichgewichtsdaten: [Li (2011)])	24
3.1	Thermodynamische und elektrochemische Größen für die Oxidation von Wasserstoff (Stoffwerte [Barin (1989)], interpoliert) .	38
3.2	Leistungsparameter einer SOFC-Brennstoffzelle mit vorgegebenem flächenbezogenen Zellwiderstand ASR	52
4.1	Auslegungsparameter für eine Schwefelfalle für 33 kg Propan nach DIN 51622	60
4.2	Dimensionierung eines planaren Brennstoffzellenstapels nach Lastanforderung	79
4.3	Dimensionierung der Gaszuführungen zur Nachbrennkammer .	103
4.4	Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten	105
4.5	Wärmeverluste über die Außenwand der Nachbrennkammer . . .	110
5.1	Wärmeverluste über die Außenwand der SOFC-Box und der Reformerbox	125

Abbildungsverzeichnis

1.1	Energiespeicherbedarf für batterie- und für brennstoffzellenbetriebene Fahrzeuge aus [Thomas (2009)]	6
2.1	Funktionsprinzip der SOFC [EMPA (2006)]	12
2.2	Ionische Leitfähigkeit von YSZ mit unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen [Petrovsky u. a. (2003)]	16
2.3	Spannung (Vollsymbole) und Leistungsdichte (Leersymbole) für ScSZ-Zellen [Stelter u. a. (2009)]	18
2.4	Sauerstoffionenleitfähigkeit keramischer Elektrolyte [Inaba u. Tagawa (1996)]	20
2.5	Gleichgewichtskoeffizient und Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck der Nickeloxidation, Daten aus [Li (2011)]	23
2.6	3D-Anodenrekonstruktion [Wilson u. a. (2006)]	26
2.7	3D-Darstellung des 30-zelligen SOFC-Stacks Mk100 [Staxera GmbH (2007)]	30
2.8	Vereinfachtes Verfahrensfleißbild des Erdgas-SOFC-Systems von Siemens Westinghouse [George (2000)]	32
2.9	Vereinfachtes Verfahrensfleißbild der Diesel-SOFC-APU von Delphi [Shaffer (2008)]	34
3.1	Gibbs-Energie, Bildungsenthalpie und theoretischer Brennstoffzellenwirkungsgrad für die Oxidation von Wasserstoff (Stoffwerte aus [Barin (1989)])	37
3.2	Gibbs-Energie (links) und theoretischer Brennstoffzellenwirkungsgrad (rechts im Vergleich zum Carnot-Wirkungsgrad) für die Oxidation von Kohlenstoff (C), Methan, Propan, Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Simulation mit Aspen Plus®	41
3.3	Nernst-Spannung einer Wasserstoff-Luft-Brennstoffzelle bei Normaldruck	43
3.4	Druckeinfluss auf die Nernst-Spannung einer Wasserstoff-Luft-Brennstoffzelle bei 850 °C	45
3.5	Mittlere Nernst-Spannung einer reversiblen Wasserstoff-Luft-SOFC-Brennstoffzelle sowie verbleibende Nernst-Spannung am Anodenausgang	47
3.6	Theoretischer Wirkungsgrad der Wasserstoff-Luft-SOFC in Abhängigkeit von der Brenngasausnutzung	49

3.7	Prinzipieller Verlauf der Spannungs-Stromdichte-Kennlinie einer Brennstoffzelle [Weber (2002)]	50
3.8	Einfluss des flächenbezogenen Zellwiderstandes auf Spannung und Leistung einer Wasserstoff-Luft-SOFC	51
4.1	Systemkomponenten des SOFC-Systemdemonstrators und Aufgaben der Projektpartner	57
4.2	Durchbruchskurven für Schwefelkomponenten [Oelze (2006)] . .	59
4.3	Schwefelfalle des SOFC-Systemdemonstrators	61
4.4	Produktanteile der partiellen Oxidation von Propan mit Luft bei 850 °C, Gleichgewichtssimulation mit Aspen Plus®	65
4.5	Maximaler Reformierwirkungsgrad und Rußgrenztemperatur bei der partiellen Oxidation von Propan mit Luft, Simulation mit Aspen Plus®	66
4.6	Experimentelle Reformerausgangstemperatur der partiellen Oxidation von Propan mit Luft	68
4.7	Experimentelle Synthesegaskonzentration des Reformergases der partiellen Oxidation von Propan mit Luft	69
4.8	Reformergas-Konzentration experimentell und im thermodynamischen Gleichgewicht	70
4.9	3D-Modell der Reformereinheit	71
4.10	Reformer-Box des SOFC-Systemdemonstrators	72
4.11	U-i-Kennlinie (Standard-H ₂) der ESC2-Zelle [H.C. Starck GmbH (2007)]	73
4.12	Nernst- sowie Zellspannung, Brenngasausnutzung und Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle mit dem Innenwiderstand von $R_i = 31\text{ m}\Omega$ ($A_{\text{Zelle}} = 16\text{ cm}^2$, Standard-H ₂ -Betrieb)	77
4.13	Aufteilung der chemischen Leistung in einer ESC2-Zelle, Wasserstoffverstromung bei 850 °C, Daten aus [H.C. Starck GmbH (2007)]	78
4.14	Spannungs-Stromdichte-Kennlinien für die Oxidation von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einer ESC2-Zelle (jeweils zwei Einzelzellen unter gleichen Bedingungen)	80
4.15	Spannungs-Stromdichte-Kennlinien bei Variation des Brenngasdurchsatzes in einer ESC2-Zelle (jeweils 2 Einzelzellen unter gleichen Bedingungen)	82
4.16	Stromdichte, Brenngasausnutzung und Wirkungsgrad der ESC2-Zelle in Abhängigkeit vom Wasserstoffdurchsatz, Vergleichswerte aus Abbildung 4.11, [H.C. Starck GmbH (2007)]	83
4.17	Flächenbezogener Zellwiderstand und ohmscher Teilwiderstand einer ESC2-Zelle bei 850 °C in Abhängigkeit vom Wasserstoffdurchsatz, Vergleichswert aus Abbildung 4.11, [H.C. Starck GmbH (2007)]	83

4.18	Leistungskurve eines SOFC-Stacks Mk100 mit 60 Zellen mit simuliertem Dieselreformat [Staxera GmbH (2005)]	85
4.19	Aufteilung der chemischen Leistung in der gemittelten Zelle eines Mk100-Stacks mit 60 Zellen, Verstromung von $H_2 + CO$ bei 850 °C, Daten aus Abbildung 4.18 [Staxera GmbH (2005)] . . .	88
4.20	Temperaturverläufe des Mk100-Stacks bei zehn Ampere (oben) bzw. zwölf Ampere Last (unten) sowie unterschiedlichen Kathodenluftdurchsätzen	90
4.21	Typische Leistungskurve des Mk100-Stacks	91
4.22	Verstromung von CO und H_2 in einem Mk100-Stack bei 840 °C .	93
4.23	Variation der Brenngasmenge in einem Mk100-Stack (zum Vergleich: ESC2-Zelle)	93
4.24	Stromdichte, Brenngasausnutzung und elektrischer Wirkungsgrad eines Mk100-Stacks bei 850 °C	94
4.25	Brenngasausnutzung in Abhängigkeit vom anodenseitigen Gaskonfigurationswiderstand in einem SOFC-Stack Mk100 bei $T_{Kern} = 850$ °C, Brenngas: $H_2 : N_2 = 4 : 6 \text{ l}_N/\text{min}$ [Dekker u. a. (2009)]	95
4.26	Adiabate Verbrennungstemperatur von Brennstoffzellenabgas (teilverstromtes Anodenabgas aus POX-Reformat + Kathodenabluft). Simulation mit Aspen Plus [®] (ohne Berücksichtigung von Gaskonfigurationsdissoziation, siehe ³⁰⁾)	98
4.27	Kompakte Bauform einer thermischen Abgasverbrennungsanlage mit Abhitzenutzung [Carlowitz (2003)]	101
4.28	Schematischer Aufbau der Nachbrenner-Wärmeübertrager-Einheit	102
4.29	Nachbrennkammer des SOFC-Systemdemonstrators	107
4.30	Aufheizversuch der Nachbrennkammer	107
4.31	Energieflussdiagramm des Nachbrennkammerbetriebs, stationärer Betriebspunkt während des Aufheizversuches (Abbildung 4.30, stationärer Betriebspunkt gegen 15:20 Uhr)	108
4.32	Reingaskonzentrationen während des Aufheizversuches der Nachbrennkammer	110
4.33	Aufheizkurven der Nachbrennkammer mit Propanzudosierung .	111
4.34	Energieflussdiagramm des Nachbrennkammerbetriebs, stationärer Betriebspunkt während des Aufheizversuches mit Propanzudosierung (Abbildung 4.33, stationärer Betriebspunkt gegen 14:40 Uhr)	112
5.1	Demonstrator Systemkonzept: Fließbild	114
5.2	Demonstrator Systemkonzept: Energieflussdiagramm	116
5.3	Schematische Darstellung des SOFC-Demonstrators	117
5.4	Verfahrensfließbild	118
5.5	Zwischenstufe während der Aufbaus des SOFC-Demonstrators .	119

5.6	Gesamtaufbau des SOFC-Demonstrators	120
5.7	Stacktemperaturen, Stromstärke und Spannung beim Betrieb des Gesamtsystems	121
5.8	Strom-Spannungs-Kurven des Mk100-Stacks im Gesamtsystem .	122
5.9	Wärmebildkameraaufnahme des SOFC-Demonstrators	124
5.10	Aufheizkurven des SOFC-Demonstrators (Messpunkte der Wärmebildkamera aus Abbildung 5.9)	124
5.11	Ausgebauter Mk100-Stack nach Betrieb im Demonstrator	126
5.12	Demonstrator Systemkonzept: Energieflussdiagramm mit ther- mischen Verlusten aus dem Versuchsbetrieb	127

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

AFC	Alkaline Fuel Cell - engl. für Alkalische Brennstoffzelle
APU	Auxilliary Power Unit, engl. für die Bordstromversorgungseinheit in Fahrzeugen
ASC	Anode supported cell, engl. für anodengestützte SOFC-Zelle
ASR	Area Specific Resistance, engl. für den flächenbezogenen elektrischen Widerstand [$\Omega * cm^2$]
BG	Brenngas
COS	Carbonylsulfid, Schwefelkomponente im Prüfgas
DMFC ..	Direct Methanol Fuel Cell, engl. für Direkte Methanol-Brennstoffzelle
DMS	Dimethylsulfid, Schwefelkomponente im Prüfgas
DR	Dry Reforming, engl. für Trockenreformierung mit Kohlendioxid
E1	Edelmetall-Katalysator für die katalytische partielle Oxidation von LPG eines deutschen Katalysatorhersteller
EMPA ...	Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe der Schweiz
ESC	Electrolyte supported cell, engl. für elektrolytgestützte SOFC-Zelle
ESC2	Electrolyte Supported Cell No. 2, engl. Produktbezeichnung der H.C.Starck GmbH für eine elektrolytgetragene SOFC-Zelle
ET	Ethanthiol, Schwefelkomponente im Prüfgas
FU	fuel utilization, engl. für Brennstoffausnutzung [%]
GDC	Gadolinium-dotiertes Ceroxid
GHSV ...	Gas hourly space velocity, engl. für Raumgeschwindigkeit

IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change, engl. Bezeichnung des Internationalen Rates für Klimafragen
LPG	Liquified Petroleum Gas, engl. für Autogas, Gemisch aus Propan und Butan
LSC	Strontium-dotiertes Lanthan/Kobaltoxid
LSCF	Strontium-dotiertes Lanthan/Kobalt-Eisenoxid
LSGM ...	Strontium-dotiertes Lanthan/Galliummanganit
LSM	Lanthanstrontiummanganit
M1	metallisches Adsorbens für Schwefelkomponenten eines deutschen Katalysatorhersteller
MCFC ..	Molten Carbonate Fuel Cell, engl. für Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
MIEC ...	Mixed Ionic and Electronic Conductor, engl. für gemischt elektronisch-ionischer Leiter
Mk100 ...	Stackbezeichnung der Staxera GmbH
MSC	Metal supported cell, engl. für metallgestützte SOFC-Zelle
Ni	Nickel
OCV	Open Circuit Voltage, engl. für offene Zellspannung (unterbrochener Stromkreis)
PEM	Proton Exchange Membrane (fuel cell) - engl. für Protonenaustausch-Membran-Brennstoffzelle, im Deutschen auch Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
PI	Produktinformation zur ESC2-Zelle [H.C. Starck GmbH (2007)]
POX	Partielle Oxidation
PT	1-Propanthiol, Schwefelkomponente im Prüfgas
ScSZ	Scandium-dotiertes Zirkonoxid
SOFC ...	Solid Oxide Fuel Cell, engl. für Feststoffoxodbrennstoffzelle
STR	Steam Reforming, engl. für Dampfreformierung
TAV	Thermische Abgasverbrennung
TEC	Thermal Expansion Coefficient, engl. für Thermischer bzw. Wärmeausdehnungskoeffizient [1/K]
THT	Tetrahydrothiophen, Schwefelkomponente im Prüfgas

TPB	Triple Phase Boundary - engl. für 3-Phasengrenzfläche
VBG	Variation des Brenngasdurchsatzes
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion
YbSZ	Ytterbium-dotiertes Zirkonoxid
YSZ	Yttrium-dotiertes Zirkonoxid
Z1	zeolithbasierten Adsorbens für Schwefelkomponenten eines deutschen Katalysatorhersteller

Griechische Symbole

α	Wärmeübergangskoeffizient [$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$]
β	Elektronentransferkoeffizient = Durchtrittsfaktor i.d. der Butler-Volmer-Gleichung [-]
Δ	Differenz
η	Wirkungsgrad [%]
λ	Luftzahl, für Werte >1 Luftüberschuss bei einer Verbrennung
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient [$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]
μ	chemisches Potenzial [J/mol]
ν	stöchiometrischer Koeffizient [-]
ϕ	Elektrochemisches Potenzial [J/mol]
ρ	Spezifischer elektrischer Widerstand [$\Omega \cdot \text{m}$]
σ	Ionische bzw. elektrische Leitfähigkeit [S/cm]
τ	Mittlere Verweilzeit [s]

Lateinische Symbole

\dot{m}	Massenstrom [kg/s]
\dot{n}	Stoffstrom [mol/s]
\dot{Q}	Wärmestrom, Heizleistung [kW]
\dot{V}	Volumenstrom [l/s]
\dot{v}	Flächenbezogener Volumenstrom [$\text{l}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$]
H_i	Heizwert (frühere Bezeichnung: unterer Heizwert H_u) [kJ/mol]

H_s	Brennwert (frühere Bezeichnung: oberer Heizwert H_o) [J/mol]
n_e	Reaktionsladungszahl
R_m	allgemeine Gaskonstante ($R_m = 8,3145$ J/mol*K)
A	Fläche [m^2]
a	Aktivitätskoeffizient
d	Schichtdicke (z.B. einer Zellschicht) bzw. Durchmesser (einer Rohrleitung) [mm]
F	Farraday-Konstante ($F = 96.485,3$ C/mol)
G	Gibbs-Energie [J/mol]
H	Enthalpie [J/mol]
I	Elektrische Stromstärke [A]
i	Stromdichte [A/cm^2]
k	Wärmedurchgangskoeffizient [$W/(m^2 \cdot K)$]
L	Länge [m]
M	molare Masse [kg/mol]
m	Masse [kg]
n	Stoffmenge [mol]
Nu	Nusselt-Zahl - dimensionslose Kennzahl aus der Ähnlichkeitstheorie der Wärmeübertragung
P	Leistung [W]
p	Druck [bar]
R	Elektrischer Widerstand [Ω]
Re	Reynoldszahl - dimensionslose Kennzahl zur Charakterisierung des Turbulenzverhaltens einer Strömung
S	Entropie [J/mol*K]
T	Temperatur [K]
U	Elektrische Spannung [V]
V	Volumen [l]
W	Arbeit [kWh]
w	Energiedichte [kWh/kg]

x Molenbruch [mol/mol], bei Gasgemischen auch Volumenanteile
[m^3/m^3]

Tiefgestellte Indizes

Ω Ohmscher

C_3H_8 Propan

CH_4 Methan

H_2 Wasserstoff

(g) gasförmig

0 unter Standardbedingungen ($T_0 = 298\text{ K}$, $p_0 = 1\text{ bar}$)

act Aktivierungs-

An Anode

BG Brenngas

BZ Brennstoffzelle

DC Direct Current, engl. für Gleichstrom

Diff Diffusions-

El Elektrolyt

el elektronisch / elektrisch

f formation, engl. für Bildungs-

ion Ionen /ionisch

Ka Kathode

Kern den Kern eines SOFC-Stacks betreffend

m molar

NBK Nachbrennkammer

OF Oberfläche

R Reaktion

Ref Reformer

Rev reversibel, bezeichnet einen verlustfreien, umkehrbaren Prozeß

S Schwefel

Stack einen gesamten SOFC-Stack betreffend
theor theoretisch
U Umgebung
Zelle eine einzelne SOFC-Zelle betreffend

1 *Einleitung*

1.1 Die Energieumwandlung im gesellschaftlichen Fokus

Die Herausforderungen der zukünftigen Energieversorgung betreffen nicht nur Deutschland mit der beschlossenen Energiewende¹⁾ sondern darüber hinaus viele aufstrebende Schwellenländer wegen des erwarteten starken Wachstums und die gesamte Menschheit wegen der Auswirkungen des Wachstums auf Preise und Versorgungssicherheit [Team (2007)]. Für die Bundesregierung ist daher die Erhöhung der Energieeffizienz eine Schlüsselfrage [BMWi (2010)].

Brennstoffzellen können chemische Energie direkt und mit hohem Wirkungsgrad, sauber, leise, dezentral und beliebig skalierbar in elektrische Energie wandeln. Dieses Potenzial der elektrochemischen Energiewandlung übt eine ungeheure Faszination aus. Der elektrische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist definiert als

$$\eta_{el,BZ} = \frac{\text{nutzbare elektrische Energie}}{\text{eingesetzte chemische Energie}} \quad (1.1)$$

und ist im Unterschied zu herkömmlichen Wärmekraftmaschinen thermodynamisch nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad²⁾ begrenzt. Mit einer deutlichen Verbesserung des Wirkungsgrades gegenüber ca. 40 % der derzeitigen Stromerzeugung wird sie bei massenweisem Brennstoffzelleneinsatz möglich, den erforderlichen Einsatz von Primärenergie bei vergleichbarer Bereitstellung an Nutzenergie zu verringern.

Auf der effektiven elektrochemischen Energiewandlung gründet die Idee einer

¹ Mit dem so genannten Energiepaket haben die Bundesregierung, Bundestag und Bundesrat im Sommer 2011 innerhalb weniger Monate sechs Gesetze und eine Verordnung zum schrittweisen Ausstieg aus der Kernenergie bis 2022 sowie zum weiteren Ausbau der erneuerbaren Energien verabschiedet [BMWi (2012)]. Diese ergänzen das “Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung bis zum Jahr 2050” vom 28. September 2010 [BMWi (2010)]. Bis 2050 sollen der Ausstoß der Treibhausgasemissionen um 80 % gegenüber 1990 reduziert, der Anteil erneuerbarer Energien am Energieverbrauch auf 60 % erhöht sowie der Primärenergieverbrauch um 50 % gegenüber 2008 gesenkt werden.

² Auf den Carnot-Wirkungsgrad wird in Kapitel 3.1.1 näher eingegangen (Definitionsgleichung des Carnot-Wirkungsgrades: Gleichung 3.11 auf Seite 38).

kompletten Umstellung der Energieversorgung auf erneuerbare Energien, bei der im Moment der Erzeugung nicht benötigter, regenerativ erzeugter Strom in Form von Wasserstoff gespeichert und bei Bedarf mittels Brennstoffzellen lokal in Strom umgewandelt werden kann. Die Umwandlung der regenerativen Energie in Wasserstoff erfolgt dabei im umgekehrten elektrochemischen Prozess, der Wasserelektrolyse.

Mit diesem Konzept einer Wasserstoffgesellschaft ließen sich die globalen Herausforderungen der Energieversorgung des 21. Jahrhunderts lösen, wie

- der stark ansteigende weltweite Energiebedarf (besonders in China und Indien),
- die durch Verbrennung fossiler Energieträger verursachte Klimaerwärmung,
- die Limitierung fossiler Brennstoffe wie Kohle, Erdöl, Erdgas bzw. Uran sowie
- die Abhängigkeit der industrialisierten Welt von den Herkunftsländern der fossilen Energieträger [Ramage u. a. (2004), Ball u. Wietschel (2009)].

Es ließe sich somit der mit der Fortführung der bisherigen Energiestruktur zu erwartende globale Temperaturanstieg von bis zu 4 °C bis zum Jahr 2100 (A1FI Szenario “Starkes ökonomisches Wachstum und starke Nutzung fossiler Energieträger” im Klimareport des Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC [Team (2007)]) eindämmen, weil die Freisetzung des Treibhausgases Kohlendioxid verringert würde. Insbesondere für einen vollständig dekarbonisierten Verkehr abseits der Schiene (Straße, Schiff und Flugzeug) ist keine andere nachhaltige umfassende Energieversorgung als die wasserstoffbasierte Brennstoffzelle denkbar, da an Bord mitgeführte Energie nur in stofflicher Form über die erforderliche Energiedichte verfügt und Wasserstoff der einzige karbonfreie Energieträger ist.

Die internationale wie die deutsche Politik hofft auf Beiträge der Brennstoffzellentechnologie für die Mobilität und die Energieversorgung der Zukunft und unterstützt gleichzeitig das Streben der heimischen Industrie nach neuen Märkten [Ramsauer (2009)]. Die Nationale Organisation Wasserstoff und Brennstoffzellen (NOW GmbH) koordiniert das Markteinführungsprogramm der Bundesregierung für das Technologiefeld Wasserstoff und Brennstoffzelle mit einem Gesamtbudget von 1,4 Mrd. € bis zum Jahr 2016. Geschäftsführer Dr. Bonhoff begründet die politische Unterstützung: „Wir brauchen neue Technologien, um die Klimaziele zu erreichen. Es bedarf einer Vielzahl an Produkten und Lösungen aus unterschiedlichen Technologiebereichen für nachhaltige Mobilität und Energieversorgung.“ [Bonhoff (2009)]

Brennstoffzellen gehören zu den galvanischen Elementen, sie werden mit dem Merkmal der kontinuierlichen Zuführung der Reaktionspartner und der kontinuierlichen Abführung der Reaktionsprodukte in der Elektrochemie als tertiäre Zellen bezeichnet. Die direkte Umwandlung von chemischer in elek-

trische Energie unter Umgehung der Zwischenschritte über thermische und mechanische Energie ermöglicht den deutlich höheren Wirkungsgrad.

Brennstoffzellen lassen sich nach dem verwendeten Elektrolyten in unterschiedliche Arten für verschiedene Anwendungen unterteilen. Alkalische Brennstoffzellen (AFC) wurden bereits in den 1960-er Jahren im amerikanischen Raumfahrtprogramm zur Bordstromversorgung der Apollo-Missionen eingesetzt. Derzeit wird in der öffentlichen Diskussion unter einer Brennstoffzelle zumeist nur die mit Wasserstoff betriebene Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEM³) für den Einsatz im PkW verstanden, die den kostenintensiven Aufbau einer Wasserstoffinfrastruktur erfordert. Die Einsatzmöglichkeiten dieser Niedertemperaturbrennstoffzellen sind allerdings deutlich breiter und umfassen autarke Systeme in Unterwasser-Anwendungen oder Drohnen, Fahrzeugantriebe für U-Boote, Nahverkehrsbusse und Ausflugsdampfer, die Energieversorgung von Camcordern oder Laptops und vieles mehr. Ebenfalls mit einer protonenleitenden Membran kann die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) Methanol in wässriger Lösung für netzferne Anwendungen verstromen, etwa für Campingwagen, Messstationen oder Signalleuchten.

Hochtemperaturbrennstoffzellen wie die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) oder die Feststoffoxidbrennstoffzelle (SOFC⁴) werden vorwiegend für den stationären Einsatz als Blockheizkraftwerk entwickelt.

1.2 Chancen der SOFC-Brennstoffzelle

Eine kurzfristig einsetzbare neue effiziente Technologie zur Energiewandlung verspricht die oxidkeramische Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC zu werden, da sie aufgrund ihrer Brennstoffflexibilität nicht auf den Aufbau einer Wasserstoffwirtschaft und -logistik angewiesen ist, sondern sowohl aus Erdgas, Biogas, Methanol, Ammoniak als auch aus Gasen der Reformierung sämtlicher heutiger fossiler Energieträger elektrischen Strom mit hohem Wirkungsgrad erzeugen kann. Bei entsprechenden Fortschritten in der Technologieentwicklung könnte die SOFC die dezentrale Generatortechnologie der Zukunft werden, weil sie effektiv, sauber, schnell, leise, modular und teillastfähig Strom aus fossilen Energieträgern erzeugen kann.

³ PEM fuel cell ist die englische Abkürzung für Proton Exchange Membrane fuel cell, bei der durch eine gasdichte und elektrisch isolierende Elektrolyt-Membran Protonen von der Anode zur Kathode geleitetet und damit die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff ermöglicht. Zur Beschreibung des Funktionsprinzips siehe Kapitel 2.1 auf Seite 11.

⁴ SOFC ist die englische Abkürzung für Solid Oxide Fuel Cell, übersetzt Feststoffoxidbrennstoffzelle. Begriffe wie oxidkeramische Brennstoffzelle oder Feststoffoxidbrennstoffzelle haben sich im deutschen Sprachraum nicht durchgesetzt, man spricht zumeist von der SOFC. In dieser Arbeit wird ausschließlich die SOFC behandelt.

1.2.1 Brennstoffflexibilität und Einsatzmöglichkeiten der SOFC

Das Funktionsprinzip der SOFC (vergleiche Kapitel 2.1) ermöglicht den Einsatz des aus der Reformierung von Kohlenwasserstoffen gebildeten Synthesegases (Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid) als Brenngas. Auf die Reformierungsvarianten wird in Kapitel 4.2 eingegangen.

SOFCs sind darüber hinaus in der Lage, Methan bzw. Erdgas direkt zu verstromen, derzeit noch mit der Einschränkung einer zusätzlichen Wasserdampfzufuhr zur Vermeidung der Rußbildung sowie einer thermischen Beeinträchtigung der elektrochemischen Oxidation durch die lokale Wasserdampfreformierung von Methan an der Anode. Ursprünglich wurden dem Einsatz oxidkeramischer Brennstoffzellen im stationären Kraftwerksbetrieb mit Erdgas im Leistungsbereich von einigen hundert Kilowatt bis zu einigen Megawatt die größten Marktchancen eingeräumt. Entsprechende Produktentwicklungen zum Beispiel von Westinghouse Electric Co., ab 1997 Teil der Siemens Power Generation, Inc., wurden in der Vergangenheit aufgegeben (vergleiche Abschnitt 2.4) oder haben sich deutlich verzögert (Rolls-Royce Fuel Cells Systems (US), Inc.). Derzeit am vielversprechendsten erscheint ein stationäres 100-kW-System der Firma Bloom Energy Co. mit einem Systemwirkungsgrad von $\eta_{el} > 50\%$ auf der Basis von Erdgas bzw. Biogas.

Eine weitere Anwendung ist die Verbindung mit der Heizgerätetechnik von Einzelhaushalten, bei der mit einer Brennstoffzelle neben der erforderlichen Wärme auch eine Grundlast an Haushaltsstrom zum Eigenverbrauch bzw. zur Netzeinspeisung erzeugt wird. Hier sind im deutschsprachigen Raum derzeit von den Unternehmen Ceramic Fuel Cells GmbH, Hexis AG sowie der Vailant Deutschland GmbH & Co. KG konkrete Produktentwicklungen und erste Testgeräte im Einsatz.

Darüber hinaus wird an oxidkeramischen Brennstoffzellen zur direkten Verstromung höherer Kohlenwasserstoffe wie Propan/Butan, Dieselmotorkraftstoff und sogar von festem Kohlenstoff gearbeitet, mögliche Anwendungen sind diesel- oder propanbasierte Notstromaggregate bzw. die Bordstromversorgung unterschiedlichster Verkehrsmittel.

1.2.2 Überwindung der Markteintrittsbarrieren

Trotz enormer Anstrengungen und kontinuierlicher wissenschaftlich-technischer Fortschritte hat sich die Brennstoffzelle nur in wenigen Marktnischen durchgesetzt und kämpft auf unterschiedlichen Einsatzgebieten gegen etablierte Methoden der Energiebereitstellung. Weitere deutliche Verbesserungen in der Lebensdauer, der Leistungsdichte und bei den Kosten sind erforderlich. Man spricht hier von einem ökonomischen Tal des Todes (engl.: valley of death)

zwischen dem zunächst ohne wesentliche Verkaufserlöse zu finanzierenden wissenschaftlichen Fortschritt und einem zukünftigen Massenmarkt, bei dem die Brennstoffzelle herkömmliche Technologien zur Energieumwandlung verdrängt. Erst mit den Einnahmen aus dem Produktverkauf können die Entwicklungsaufwendungen zeitlich verzögert vergütet werden. Die erforderliche Zeitdauer für die Produktentwicklung, die Geschwindigkeit der Marktdurchdringung und die erzielbaren Erlöse sind zu Beginn einer Brennstoffzellenentwicklung schwer zu prognostizieren.

Ein Ansatz zur Verkürzung dieser Finanzierungslücke ist die frühe Besetzung von Marktnischen mit speziellem Kundennutzen, in denen eine stabile Nachfrage ausreichende Umsätze zur Finanzierung einer kontinuierlichen Reifung der Technologie generiert. Verbesserte Generationen entstehen dabei im laufenden industriellen Produktionsprozess, bis das erforderliche Niveau für die Eroberung von Massenmärkten erreicht ist. Ein Beispiel für diesen Ansatz ist die effiziente, autarke Stromversorgung lokaler Verbraucher mit SOFC-Brennstoffzellen auf der Basis von handelsüblichem Propan, weil dieser Brennstoff bereits in vielen Anwendungen benutzt wird und SOFC-Systeme flexibel auf unterschiedliche Brennstoffe eingestellt werden können. Hier sind unterschiedliche Einsatzgebiete für Leistungsbereiche von einhundert Watt, einem oder auch zehn Kilowatt denkbar, wobei in jeder dieser Leistungsklassen jeweils der Systemvergleich zu herkömmlichen Technologien bezüglich der Gesamtanforderungen aus Größe, Gewicht, Preis, Leistungsdichte, Lebensdauer, Verbrauch, Startzeit, Wirkungsgrad und anderer anwendungsspezifischer Kriterien gewonnen werden muss. Da auch andere neue Technologien zur selben Zeit in diese Märkte drängen, sind die Vorteile der SOFC in dezentralen Anwendungen z. B. im Vergleich zur PEM-Brennstoffzelle zu nutzen:

- relativ einfache Reformertechnologie für regenerative und fossile kohlenwasserstoffbasierte Brennstoffe,
- vergleichbares Temperaturniveau von Reformier und Brennstoffzelle, was die Verwendung eines Teils der Prozesswärme für die Reformierung erlaubt und so den Systemwirkungsgrad weiter erhöht,
- Möglichkeit der internen Reformierung kohlenwasserstoffbasierter Brennstoffe an der Anode der SOFC bei hoher SOFC-Betriebstemperatur und der Anwesenheit von Wasserdampf,
- gemeinsame elektrochemische Verbrennung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff,
- höhere Toleranz gegenüber Brennstoffverunreinigungen wie Schwefel,
- keine Edelmetallkatalysatoren im Stack und damit vergleichsweise preiswerte Basismaterialien.

In wieweit propanbetriebene SOFC-Systeme sich zukünftig in netzfernen Anwendungen behaupten werden, wird der Vergleich der Erfüllung aller anwendungsspezifischen Systemanforderungen entscheiden.

1.2.3 Vergleich mit Batterielösungen

Ein Vorteil der SOFC-Systeme gegenüber Batteriesystemen ist die hohe Energiedichte des verwendeten Brennstoffes ($w_{C_3H_8} = 12,9 \text{ kWh/kg}$ bzw. $25,9 \text{ kWh/l}$). Bei einem Systemvergleich wird der Vorteil eines Brennstoffzellensystems um so größer, je länger die geplante autarke Betriebsdauer und je leichter und kompakter das SOFC-System ist.

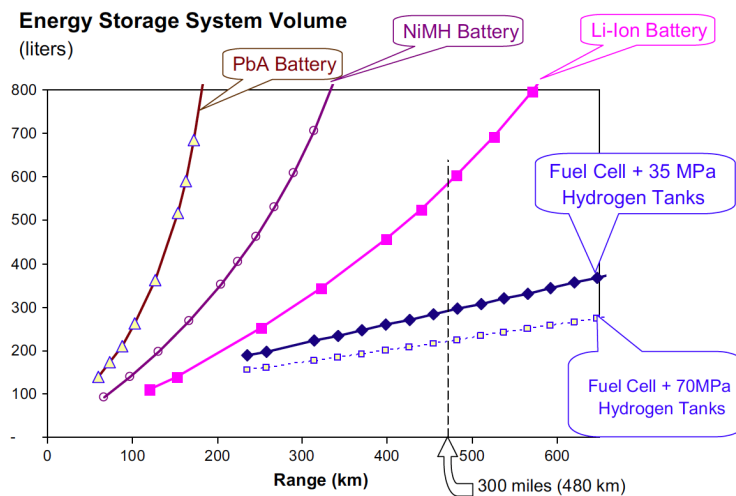


Abbildung 1.1: Energiespeicherbedarf für batterie- und für brennstoffzellenbetriebene Fahrzeuge aus [Thomas (2009)]

Dieser prinzipielle Unterschied wird von [Thomas (2009)] beim Vergleich der Reichweiten und Speichervolumen von Batterien und wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellen für den Einsatz als Fahrzeugantrieb in Abbildung 1.1 veranschaulicht. Das Speichervolumen für batteriebetriebene Fahrzeuge steigt mit zunehmender Reichweite oberhalb von 250 km exponentiell an, während das Tankvolumen bei Brennstoffzellenfahrzeugen wegen der Energiedichte von Wasserstoff⁵⁾ moderat linear ansteigt. Der Autor weist auch auf den Unterschied in der Betankungszeit hin, die bei Brennstoffzellen erheblich kürzer ist (0,15 h für die Befüllung eines Wasserstofftanks mit 149 kWh Energieinhalt verglichen mit 77,6 h für die Batterieaufladung).

Für den Vergleich eines propanbetriebenes SOFC-Systems mit einer äquivalenten Batterielösung kann man eine handelsübliche 11-kg-Propangasflasche mit dem chemischen Energieinhalt von $H_i = 124 \text{ kWh}$ betrachten, die je nach Flaschenmaterial 24,1 kg (Stahlflasche) bzw. 16,4 kg (Aluminiumflasche) wiegt und mit einem 1-kW_{el}-SOFC-System bei einem angenommenen elektrischen Systemwirkungsgrad von $\eta_{el, Netto} = 30\%$ für 1,55 Tage im 24-Stunden-

⁵ Die Energiedichte beträgt $w_{H_2}(30 \text{ MPa}) = 33,3 \text{ kWh/kg}$, die relativ geringe volumetrische Energiedichte von Wasserstoff von $w_{V, H_2}(30 \text{ MPa}) = 0,75 \text{ kWh/l}$ im Vergleich zu flüssigen Kraftstoffen bleibt hierbei unberücksichtigt.

Dauerbetrieb bzw. 4,65 Tage im 8-Stunden-Schichtbetrieb (weitere Verluste zwischen den Nutzungsperioden wurden vernachlässigt) ausreichen würde (Tabelle 1.1).

Modernste Li-Ionen-Batterien verfügen auf Zellebene derzeit über eine Leistungsdichte von bis zu $w_{Li-Ion} \approx 0,15 \text{ kWh/kg}$ und sollen u.a. im Rahmen eines umfangreichen Forschungsplanes [BMBF (2010)] bis 2015 auf bis zu $w_{Li-Ion,2015} = 0,20 \text{ kWh/kg}$ verbessert werden. Diese Angaben beruhen auf standardisierten Berechnungsverfahren und sind in der praktischen Anwendung zumeist deutlich geringer. Beim Einbau in ein Batteriepaket mit Einhausung, Steuerung und Überwachung verringert sich die Leistungsdichte darüber hinaus erheblich. Für eine netzferne Anwendung mit dem Leistungsbedarf von einem Kilowatt wird selbst bei Erreichen dieses Entwicklungszieles das zukünftige Batteriesystem für je 8 h Betrieb ($W_{el} = 8 \text{ kWh}$) 40 kg wiegen. Um die Stromversorgung darzustellen, die mit einer SOFC-Brennstoffzelle aus einer 11-kg-Propangasflasche realisierbar ist, benötigt man mehr als 200 kg zukünftiger Li-Ionen-Batteriesysteme (Tabelle 1.1).

	11-kg-Propanflasche (Aluminium)	Zukünftige Li-Ionen-Batterie [BMBF (2010)] ab 2015
Energieinhalt	$H_i = 124 \text{ kWh}$	$P_{el} = 120 \text{ Ah} * 360 \text{ V}$
Energiedichte	$w_{C_3H_8 \text{ in Al}} = 7,56 \text{ kWh/kg}$	$w_{Li-Ion,2015} = 0,20 \text{ kWh/kg}$
Betriebsdauer für 1 kW Dauerleistung	37,2 h für $\eta_{BZ, Netto} = 30 \%$	38,9 h bei 90 % <i>Entladung</i>
Gesamtgewicht	16,4 kg zuzüglich SOFC-Systemgewicht	216 kg

Tabelle 1.1: Vergleich eines propanbetriebenen SOFC-Systems mit einer zukünftigen Li-Ionen-Batterie

Für die Markteinführung einer völlig neuen Technologie, wie es ein propanbasiertes SOFC-System darstellt, ist ein deutlicher Vorsprung gegenüber dem derzeitigen Stand der Technik erforderlich. Soll z. B. das Gewicht für die Bereitstellung einer 1-kW-Batterieleistung über acht Betriebsstunden halbiert werden, darf das Gesamtgewicht des SOFC-Systems mit Brennstoff maximal 20 kg betragen. Dies entspricht einem spezifischen Leistungsgewicht des Brennstoffzellensystems von $w_{BZ-System} > 60 \text{ W/kg}$ ⁶⁾. Beträgt die zu vergleichende

⁶ Bei einem Brennstoffzellenwirkungsgrad von $\eta_{el, BZ} = 30 \%$ beträgt der Energiebedarf 26,67 kWh mit einem Brennstoffgewicht von 3,53 kg (Energiedichte in einer Aluminiumflasche). Das anzustrebende Gewicht des SOFC-Systems beträgt damit 16,5 kg.

Betriebszeit dagegen vierzig Stunden, stellen bereits 100 kg für ein SOFC-System mit Brennstoff eine Gewichtshalbierung gegenüber dem Batteriesystem dar, was mit einem spezifischen Leistungsgewicht des Brennstoffzellensystems von $w_{BZ-System} > 12 \text{ W/kg}$ erfüllt würde.

1.2.4 Dezentrale Stromerzeugung mit Dieselgeneratoren

Die Hauptvorteile eines SOFC-Systems gegenüber kleinen Dieselgeneratoren sind die wesentlich geringere Lärmentwicklung, deutlich verringerte Emissionen, längere Wartungsintervalle sowie der höhere elektrische Wirkungsgrad. Dieselgeneratoren für den Privatbereich im Leistungsbereich von 1 kW erreichen inzwischen elektrische Wirkungsgrade von bis zu 15 %. Als Anhaltspunkt können hier technische Daten z. B. des Honda Stromerzeugers EU 10i aus [Honda (2010)] herangezogen werden mit einer Dauerleistung von 0,9 kVA und einem Wirkungsgrad von $\eta_{0,9\text{kVA}} = 13,8 \%$ ⁷). Um potenzielle Kunden, für die der Beschaffungsaufwand für den Brennstoff ein wesentliches Kriterium ist, von einer neuen Technologie zu überzeugen, ist ein außerordentlicher Kundenvorteil erforderlich wie z. B. eine Wirkungsgradverdopplung des SOFC-Systems als Zielwert gegenüber dem Dieselgenerator ($\eta_{BZ} \geq 30 \%$).

1.2.5 Dezentrale Stromerzeugung mit Brennstoffzellensystemen

Die Firma Smart Fuel Cells Energy AG (SFC) beweist mit der erfolgreichen Platzierung ihrer tragbaren Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, dass die netzferne Stromversorgung im Leistungsbereich 25 bis 100 Watt eine lukrative Nische für die Brennstoffzellentechnologie ist. Als wesentliche Kundenvorteile werden Netzunabhängigkeit, Verfügbarkeit, Zuverlässigkeit, automatischer Betrieb, Geräuscharmheit und geringe Emissionen genannt [SFC Energy AG (2010)]. Gegenüber wasserstoffbasierten Brennstoffzellensystemen werden die Gewichts- und Volumenvorteile, die allgemeine Verfügbarkeit sowie die Sicherheit des Brennstoffes hervorgehoben. Im Kleingerätemarkt sieht sich SFC hauptsächlich in Konkurrenz zu PEM-Systemen mit kompakten Metallhydridspeichern (reversible Speicherkapazität von 1,5 Gew.-% Wasserstoff), denen man eine maximale Speicherdichte von etwa $w_{H_2} = 350 \text{ Wh/kg}$ unter Berücksichtigung eines Wirkungsgrades von $\eta_{el,PEM} = 40 \%$ für ein Wasserstoff-Brennstoffzellensystem attestiert. Diesem Wert wird die Energiedichte von Methanol $w_{Methanol} = 1.200 \text{ Wh/kg}$ bei einem System-Wirkungsgrad von $\eta_{el,DMFC} = 25 \%$ gegenübergestellt ([SFC Energy AG (2011)]). Anwender bemängeln aller-

⁷ Leistungsdaten des Honda Stromerzeugers EU 10i sind: Gewicht: 13 kg, Schalldruckpegel: $(83 - 87) \text{ dB(A)}$, Abmessungen: $(450 * 240 * 380) \text{ mm}^3$ ($V = 41 \text{ l}$), Verbrauch einer Tankfüllung von 2,1 Liter Diesel in 3,9 Stunden Volllastbetrieb [Honda (2010)]

dings einen hohen Anschaffungspreis⁸⁾ und eine begrenzte Lebensdauer der DMFC (Herstellergarantie auf 100 % der Nennleistung für bis zu 5.000 Volllaststunden). Im Vergleich zur SOFC hat die DMFC den zusätzlichen Vorteil einer schnellen Startzeit, was die Einsatzmöglichkeiten erhöht.

Für den Freizeitmarkt hat auch die Firma Truma GmbH einen Brennstoffzellen-Generator auf Propanbasis entwickelt, bei dem über mehrere Reformierungsstufen Wasserstoff erzeugt und einer Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle zugeführt wird. Wesentliche Systemparameter sind [Truma Gerätetechnik GmbH & Co. KG (2011)]:

Systemparameter	
Leistung [W]	max. 250
12-V-Ladestrom [A]	20
Gewicht [kg]	40
Gewichtsbezogene Leistung [W/kg]	6,25
Volumen [l]	96
Volumenbezogene Leistung [W/l]	2,6

Tabelle 1.2: Leistungskennzahlen des VeGA Brennstoffzellensystems (ohne Kraftstoff) [Truma Gerätetechnik GmbH & Co. KG (2011)]

An diesen Vergleichswerten muss sich eine dezentrale Stromerzeugung mit SOFC-Technologie messen lassen und entweder einen höheren Systemwirkungsgrad, geringeres Gewicht/Volumen oder entsprechende Preisvorteile bieten.

1.3 Propan als Brennstoff für Brennstoffzellen

Einer Studie des amerikanischen Propane Education & Research Council (PERC) sind u. a. folgende Aussagen zu den Marktchancen des Brennstoffes Propan in Verbindung mit Brennstoffzellen zu entnehmen [Spencer (2006)]:

- Propan wird sich nicht als Kraftstoff für Automobilanwendungen mit Brennstoffzelle durchsetzen.
- Potenzielle Anwendungen im Fahrzeugsektor werden sich vorwiegend auf Wasserstoffbasis entwickeln, dieser kann z. T. dezentral bzw. an Bord des Fahrzeuges aus Propan reformiert werden.
- Wahrscheinliche Anwendungen propanbetriebener Brennstoffzellen liegen in kleinen Generatoren für die stationäre netzferne Stromversorgung,

⁸⁾ Ein Preisangebot auf www.ideal.de für das System SFC Efoy 1600 vom 4.3.2011 in Höhe von 3.459 € inkl. MWSt. und Versand entspricht einem Nettopreis von ca. 45.000 €/kW für ein DMFC-System mit 65 W Nennleistung.

Kraft-Wärme-Kopplungsgeräte für Haushalte und Wohnmobile sowie als Bordstromversorgung von schweren LKW (APU⁹).

- Voraussetzung für die Markteinführung der Brennstoffzellentechnologie ist eine flexible, preiswerte und effiziente Propanaufbereitungstechnik.
- Die technischen Vorteile einer auf Propanreformierung beruhenden Brennstoffzellentechnologie wie einfaches Nachtanken bzw. Kartuschenwechsel, hohe Brennstoffenergiedichte sowie ein bestehendes und akzeptiertes Regelwerk für die Lagerung und den Umgang mit Propan können die Kundenakzeptanz für die Brennstoffzellentechnologie deutlich erhöhen.
- Propan kann prinzipiell in einer SOFC-Brennstoffzelle elektrochemisch oxidiert werden. Dies ist eine attraktive langfristige Option, die von verschiedenen Forschungseinrichtungen verfolgt wird.
- Sowohl für PEM- als auch für SOFC-Systeme wird auch zukünftig eine Brennstoffaufbereitung benötigt. Diese Brennstoffaufbereitung erfordert eine intensive Integration der Aufbereitung in das Brennstoffzellensystem.
- Die größten Herausforderungen liegen in der Reduktion der Kosten für die Brennstoffaufbereitung sowie für die Brennstoffzelle selbst.
- Propanbetriebene APU und Notstromversorgungen könnten einige deutliche Vorteile gegenüber anderen Energieträgern bieten und stellen vielversprechende Märkte dar.

Die Flüssiggasbranche verfolgt auch in Deutschland die Brennstoffzellenentwicklung und sieht im Fall der Markteinführung entsprechender Systeme neue Absatzchancen für Propan und Flüssiggas.

⁹ APU: Auxiliary Power Unit, engl. für Bordstromaggregat für Fahrzeuge, Flugzeuge, Schiffe etc.

2 Die SOFC-Brennstoffzelle

2.1 Das Funktionsprinzip der SOFC-Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler, der die chemische Energie von Brennstoffen direkt in Elektrizität wandelt, mit im Vergleich zur Wärmekraftmaschine (entsprechend dem Carnot-Kreisprozess¹⁾) höherem theoretischen Wirkungsgrad und geringeren Emissionen. Sie ist ein galvanisches Element, bei dem z. B. aus der Reaktion von elementarem Wasserstoff mit Sauerstoff elektrische Energie gewonnen wird. Ihr prinzipieller Aufbau besteht aus zwei porösen Elektroden (Anode und Kathode), die durch eine gasdichte, elektrisch nichtleitende, ionendurchlässige Elektrolytschicht getrennt sind. Den Elektroden wird mit den Reaktanden die umzuwandelnde chemische Energie kontinuierlich zugeführt, die entstehenden Reaktionsprodukte werden im gleichen Maße abgeführt.

Die Entwicklung einer Brennstoffzelle mit oxidkeramischem Elektrolyten geht auf die Arbeiten von Walther Nernst zur Suche nach effektiven Glühlampen zurück, der bereits im Jahr 1897 einen Leuchtkörper aus stabilisiertem Zirkonoxid entwickelte. Er erkannte, dass in diesem Material nicht die Elektronen die Träger des elektrischen Stroms sind, sondern dieser durch den Fluss von Sauerstoffionen erzeugt wird. Der später nach ihm benannten Nernst-Stift wies deutliche Vorteile gegenüber den damals verbreiteten Kohlefadenlampen auf, wurde aber ab etwa 1910 durch Metallfadenlampen nach dem Prinzip heutiger Glühlampen abgelöst. Als in den 1940-er Jahren die thermodynamische Theorie der Ionenleitung durch Gitterfehler von Frenkel, Wagner und Schottky entwickelt wurde, begann eine intensive Forschung auf dem Gebiet der Ionenleiter, u. a. auf der Basis von stabilisiertem Zirkonoxid [West (1992)]. Die Theorie ermöglichte es, gezielt Materialien und Geräte für praktische Anwendungen wie Brennstoffzellen zu entwerfen.

Die Darstellung des Funktionsprinzips einer SOFC in Abbildung 2.1 wurde von [EMPA (2006)] übernommen:

¹ Erläuterungen zum Carnot-Kreisprozess finden sich in Kapitel 3.1.1. Zur Definitionsgleichung des Carnot-Wirkungsgrades siehe Gleichung 3.11.

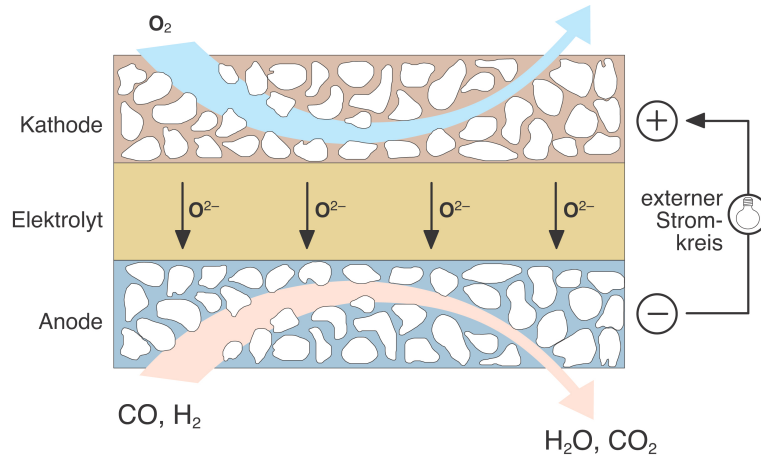
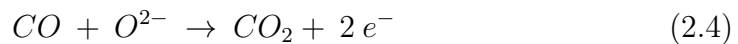
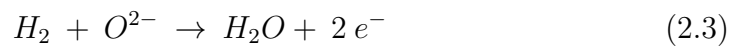


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip der SOFC [EMPA (2006)]

In einer SOFC können gleichzeitig Wasserstoff und Kohlenmonoxid oxidiert werden. Die Oxidation erfolgt nach den Reaktionsgleichungen:



Diese Bruttoreaktionsgleichungen teilen sich in Teilreaktionen an den Elektroden auf, bei denen je Molekül Brenngas jeweils ein Sauerstoffion von der Kathode zur Anode übertragen wird sowie zwei Elektronen frei werden (Oxidation an der Anode) bzw. aufgenommen werden (Reduktion an der Kathode):



Die Teilreaktionen sind katalytisch aktivierte Ionisationsreaktionen an der Grenze zum ionenleitenden Elektrolyten und erzeugen dabei jeweils eine Spannung, messbar als Differenz der elektrochemischen Elektrodenpotenziale U^0 von galvanischen Halbzellen gegenüber einer Standardelektrode. Die Summe der Elektrodenpotenziale von Anode und Kathode ergibt die Standardpotenzialdifferenz ΔU^0 der gesamten Zelle. Durch eine elektrisch leitende äußere Verbindung zwischen der Elektronensenke (Kathode) und der Elektronenquelle (Anode) kommt es zum Ladungsausgleich und damit zum elektrischen Stromfluss.

Triebkraft dieses Prozesses ist die Differenz des Sauerstoffpartialdrucks zwischen dem Kathoden- (hoher O_2 -Partialdruck) und dem Anodenraum (niedriger O_2 -Partialdruck).

Wesentliche Unterschiede der oxidkeramischen Brennstoffzelle im Vergleich zu anderen Brennstoffzellen sind:

- der sauerstoffionenleitende, oxidkeramische Feststoffelektrolyt verbunden mit der Bildung der Oxidationsprodukte auf der Anodenseite,
- Variationsmöglichkeiten im Zellaufbau durch Verwendung eines keramischen Elektrolyten. Neben planaren Zellkonzepten existieren Röhrenzellen, Wabenzellen und andere Bauformen, auf die sich wiederum unterschiedliche Varianten von Stack- und Systemkonzepten aufbauen,
- edelmetallfreie Elektroden,
- hohe Betriebstemperaturen von 600 – 1.000 °C,
- höhere Brennstoffflexibilität durch die Fähigkeit der direkten Verstromung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid, z. T. auch von Methan und höheren Kohlenwasserstoffe bzw. interne Reformierung mit den Reaktionsprodukten der Anode, Wasserdampf und Kohlendioxid.

2.2 Materialkombinationen in einer SOFC

Um leistungsfähige, langlebige und kostengünstige SOFC fertigen zu können, werden weltweit seit Jahren enorme Forschungsanstrengungen für möglichst günstige Materialkombinationen von Elektrolyt und Elektroden unternommen, wobei jede einzelne der funktionalen Schichten jeweils einem eigenen Bündel von Anforderungen inklusive der Kompatibilität gegenüber den anderen Komponenten gerecht werden muss. Da die SOFC-Entwicklung primär eine Entwicklung von Materialkomponenten und -verbünden erfordert, werden die wichtigsten Materialfragen im Folgenden zusammengefasst.

2.2.1 Elektrolyt

Die wichtigsten Zielsetzungen bei der Elektrolytherstellung sind eine hohe Ionenleitfähigkeit bei geringer elektronischer Leitfähigkeit, hohe mechanische Festigkeit bei geringer Schichtdicke, Langzeitstabilität, Gasdichtheit und Planarität. Oxidkeramische Elektrolyte haben die Struktur regelmäßiger Kristalle von Ionen, bei denen Fehlstellen im Kristallgitter die Diffusion von Sauerstoffionen ermöglichen. Mit dem in Jahrzehnten aufgebauten Wissen über den Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Ionenleitfähigkeit wird die Bildung von Kristallgitterdefekten durch Dotierung gezielt beeinflusst. Typische Materialien mit hoher Sauerstoffionenleitfähigkeit und gleichzeitig geringer Elektronenleitfähigkeit sind durch Yttrium oder Scandium stabilisier-

tes Zirkonoxid (kurz YSZ bzw. ScSZ), dotierte Ceroxide (z. B. GDC) sowie mit Strontium und Magnesium dotierte Lanthangallate (z. B. LSGM) [Caro (2006)].

2.2.1.1 Zirkonoxid

Zirkonoxid (ZrO_2) mit einem Schmelzpunkt von 2.680 °C ist auch bei hohen Temperaturen ein schlechter elektrischer Leiter und wurde materialtechnisch intensiv untersucht. In kristalliner Form enthält ZrO_2 Sauerstoffleerstellen, die stöchiometrisch exakte Schreibweise lautet $ZrO_{2-\delta}$. Bereits in den 1960-er Jahren wurde die Konzentration dieser Sauerstoffleerstellen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck theoretisch berechnet und in der Größenordnung von $7 \cdot 10^{-3} \text{ g O/cm}^3$ experimentell bestätigt [Smith (1965)]. Diese Sauerstoffleerstellen ermöglichen die Ionendiffusion.

Bei niedrigen Temperaturen liegt das Oxid in einer monoklinen Phase vor, die sich oberhalb von etwa 1.000 °C in eine tetragonale Phase umwandelt. Dieser Umwandlungsprozess führt zu einer Vergrößerung des Kristallvolumens, die bei Erwärmung oder Abkühlung des Oxids zu Rissen oder gar zur Zerstörung der Keramik selbst führen kann [Schneider (2004)]. Ein weiterer Phasenübergang ab etwa 1.500 °C in die kubische Phase verursacht nur geringe Dichteunterschiede und kaum Spannungen im Kristall. In der tetragonalen und der kubischen Phase ist ein Zr^{4+} -Ion von acht O^{2-} -Ionen umgeben, das Kristall bildet die Würfelform eines $Zr-O_8$ -Polyeders. Die Sauerstoffionen bilden Schichten parallel zu allen drei Hauptachsen. Ausführliche Darstellungen der möglichen Phasen von Zirkonoxid finden sich u. a. bei [Schneider (2004)]. Das detaillierte Verständnis der unterschiedlichen Kristallformen und der Umwandlungsmechanismen zwischen ihnen ist die Voraussetzung für das Verständnis der Sauerstoffionenleitung und seiner Änderung mit der Temperatur. Die höchste Ionenleitfähigkeit liegt in der kubischen Phase, also bei hohen Temperaturen des ZrO_2 vor.

2.2.1.2 Dotierung von Zirkonoxid

Die Anzahl an Sauerstoffleerstellen erhöht sich durch die Dotierung mit di- oder trivalenten Kationen (Kalzium, Magnesium, Scandium, Yttrium u. a.) auf Kristallgitterplätzen des Zirkoniums. Damit vergrößert sich die Mobilität der Sauerstoffionen und somit die ionische Leitfähigkeit des Zirkonoxids. Yttriumoxid Y_2O_3 verringert zugleich die Stabilisierungstemperatur für ein kubisches Kristallgitter [Chen u. a. (2004)], die Dotierungskonzentration von Y_2O_3 in ZrO_2 entspricht dem Parameter x in der Formel $Y_{2x}Zr_{1-2x}O_2$ für Yttriumdotiertes Zirkonoxid (YSZ). Die Möglichkeiten der Einstellung eines definierten Leitungsmechanismus beschreiben u. a. [Borchardt u. Dörrer (2009)]. Es wird eine Perowskit genannte kubische Kristallstruktur mit der allgemeinen che-

mischen Formel ABO_3 gebildet, wobei der Buchstabe A das Kation und der Buchstabe B das Metall (in diesem Fall Zirkonium) repräsentiert. Leerstellen können sich sowohl auf A- wie auf B-Gitterstellen bilden, allerdings nicht unabhängig voneinander sondern verknüpft über die elektrische Neutralitätsbedingung für das gesamte Kristall.

Fertigungsparameter wie die Korngröße der Basismaterialien und die Sinter Temperatur beeinflussen die Stabilität und die Ionenleitfähigkeit. Eine ausführliche theoretische Abhandlung über den Aufbau des Kristallgitters und den Mechanismus der Ionenleitung findet sich u. a. bei [Seydel (2003)]. Im Dotierungsbereich zwischen 3 und 25 mol – % bildet sich in Abhängigkeit von der Temperatur eine Mischphase aus monoklinen und kubischen Anteilen. Wird bei hohen Temperaturen und Dotierungen von über 15 mol – % Y_2O_3 die vorliegende kubische Phase schnell abgekühlt, so kann eine volle kinetische Stabilisierung der kubischen Phase auch bei niedrigen Temperaturen erreicht werden. Eine Umformung in die tetragonale Phase findet danach nicht statt. Yttrium-dotiertes Zirkonoxid ist das am meisten verwendete Material für SOFC-Elektrolyte, weil es gleichzeitig über

- eine hohe Ionenleitfähigkeit bei hohen Temperaturen ($\sigma_{ion} \approx 0,1 \text{ S/cm}$ bei 1.000°C),
- eine geringe elektronische Leitfähigkeit²⁾ über den gesamten Temperaturbereich,
- eine geringe Permeabilität gegenüber den Reaktionsgasen,
- eine ausreichende mechanische Stabilität für die Herstellung stabiler dünner Schichten sowie
- die notwendige chemische Stabilität gegenüber reduzierender (anodenseitig) und oxidierender (kathodenseitig) Atmosphäre

verfügt. Die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} beruht auf der Diffusion von Ionen, von Zwischengitteratomen sowie von Leerstellen durch das Kristallgitter und ist thermisch aktiviert. Sie kann mithilfe eines Arrhenius-Ansatzes dargestellt werden:

$$\sigma_{ion} = \sigma_{0,ion} * \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (2.6)$$

mit der Grenzleitfähigkeit $\sigma_{0,ion}$ und der Aktivierungsenergie E_A . Der Hauptnachteil von YSZ ist seine hohe Aktivierungsenergie ($E_{A,ZrO_2} = 75 - 100 \text{ kJ/mol}$ je nach Dotierung [Badwal (1992)]) und daraus folgend der starke Abfall der Ionenleitfähigkeit bei Temperaturen unterhalb von 750°C ($\sigma_{ion} \approx 0,01 \text{ S/cm}$ bei 700°C). Darüber hinaus ist die Leitfähigkeit von YSZ einer zeitlichen Degradation unterworfen, die durch Dotierungskonzentration, Temperatur und

² Zur Unterscheidung von der Ionenleitung wird die Leitfähigkeit von Elektronen mit σ_{el} bezeichnet.

Umgebungsgas beeinflusst wird [Stübner (2002)].

Bei der Dotierung mit Yttriumoxid ist zwischen hoher Festigkeit (Dotierung mit 3 mol-% Y_2O_3 , 3YSZ) und hoher ionischer Leitfähigkeit abzuwägen. Die maximale Sauerstoffionenleitfähigkeit erreicht Zirkonoxid mit 8 mol-% Y_2O_3 (8YSZ) [Dixon u. a. (1963), Haering u. a. (2005)]. 8YSZ ist für eine selbsttragende Schicht geringer Schichtdicke mechanisch zu instabil, deshalb weicht man auf 3YSZ³⁾ aus und erhält selbsttragende Elektrolytschichten bei 90 μm Schichtdicke.

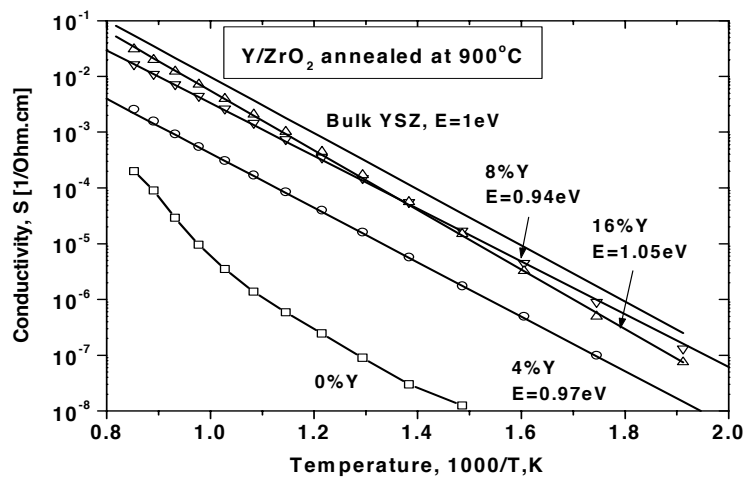


Abbildung 2.2: Ionische Leitfähigkeit von YSZ mit unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen [Petrovsky u. a. (2003)]

Abbildung 2.2 zeigt die Ionenleitfähigkeit von YSZ mit unterschiedlichen Yttrium-Gehalten über der reziproken Temperatur im Bereich zwischen 227 und 977 °C⁴⁾ nach [Petrovsky u. a. (2003)], die sich jedoch von anderen Literaturangaben unterscheidet⁵⁾. Da Ionenleitfähigkeitsmesswerte von Feststoffelektrolyten derzeit nur schwer vergleichbar sind, empfiehlt [Seydel (2003)] die Gleichstrom-Vierpunktmessmethode als besonders gut geeignet zur Messung dünner Schichten auf isolierenden Substraten. Damit wurden am Karlsruher

³⁾ 3YSZ liegt nicht in der kubischen, sondern in der schwächer ionenleitenden tetragonalen Phase vor und verfügt damit über eine höhere Festigkeit. Diese kann durch Zugabe von Al_2O_3 weiter erhöht werden. [Badwal (1992)]

⁴⁾ $227^\circ C \hat{=} 2,0 \cdot 10^3 / K$, $977^\circ C \hat{=} 0,8 \cdot 10^3 / K$.

⁵⁾ Ionenleitfähigkeitswerte für 8YSZ ($\sigma_{ion, 8YSZ}(850^\circ C) = 10^{-1,98} S/cm \hat{=} 0,0105 S/cm$) und 4YSZ ($\sigma_{ion, 4YSZ}(850^\circ C) = 10^{-2,82} S/cm \hat{=} 0,0015 S/cm$) nach [Petrovsky u. a. (2003)] ergeben einen Faktor 7 zwischen den beiden Yttrium-Gehalten gegenüber einem Faktor 4 nach Tabelle 2.1 auf Seite 19 [Kerafol (2009)].

Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE) Ionenleitfähigkeiten für mikrokristallines 8YSZ der Fa. Tosoh von $\sigma_{ion} = 0,05 \text{ S/cm}$ bei 800°C in Luft gemessen zum Vergleich mit $\sigma_{ion} = 0,01 \text{ S/cm}$ für am IWE hergestelltes nanokristallines und auf 98 % der theoretischen Dichte gesintertes 8YSZ. Die Ionenleitfähigkeit daraus hergestellter Schichten betrug weiterhin $\sigma_{ion} = 0,05 \text{ S/cm}$ (μ -8YSZ) bzw. reduzierte sich deutlich auf $\sigma_{ion} = 0,002 \text{ S/cm}$ (nano-8YSZ).

Diese wenigen Messwerte sollen die breite Streuung der in der Literatur veröffentlichten Ionenleitfähigkeitsmesswerte von Feststoffelektrolyten unterstreichen, die neben der Dotierung durch die Reinheit, Porosität, Korngrößenverteilung und Mikrostruktur der verwendeten Basismaterialien, ihre Verarbeitung zu dünnen, homogenen Schichten und darüber hinaus Spezifika der Messverfahren beeinflusst werden. Für die Bewertung von Elektrolyten für ihre Eignung in SOFC-Brennstoffzellen leitet sich daraus die Forderung nach verlässlichen Stoffwerten und standardisierten Messverfahren zur Bestimmung der Ionenleitfähigkeit ab.

Der gleichzeitige und wechselseitige Einfluss von Leitfähigkeit und mechanischer Stabilität auf die Eignung eines Elektrolytmaterials wird aus der Berechnung des flächenbezogenen Widerstandes ASR ⁶⁾ der Elektrolytschicht nach der Gleichung 2.7 (mit der Länge L für die Weglänge parallel zur Flussrichtung des Ladungsstromes, bei planaren Zellen also der Elektrolytschichtdicke) deutlich:

$$ASR_{El} = \rho_{ion} * L = \frac{L}{\sigma_{ion}} \quad (2.7)$$

Für die in der Tabelle 2.1 angegebene ionische Leitfähigkeit von 3YSZ bei $T = 850^\circ\text{C}$ und die für eine selbsttragende Schicht erforderliche Elektrolytschichtdicke von $L_{3YSZ} = 90 \mu\text{m}$ beträgt der flächenbezogene Widerstand ASR :

$$ASR_{3YSZ, 850^\circ\text{C}} = \frac{90 \mu\text{m}}{0,021 \text{ S/cm}} = 429 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2 \quad (2.8)$$

Für einen angestrebten flächenbezogenen Widerstand für Brennstoffzellen von $ASR \leq 100 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ [Brandon u. a. (2004)] ist entweder die Elektrolytschichtdicke auf $L_{3YSZ, 850^\circ\text{C}} \leq 21 \mu\text{m}$ zu verringern oder die Betriebstemperatur auf $T > 1.000^\circ\text{C}$ (aus der Abbildung 2.2 extrapolierte Ionenleitfähigkeit für 3YSZ bei $1000/T < 0,78 \text{ K}^{-1}$) anzuheben.

Die Kristallstruktur von YSZ ist unter den Betriebsbedingungen der SOFC nicht dauerhaft stabil [Haering u. a. (2005)]. Die Kristalldefekte bei Yttrium-Konzentrationen von $x_{Y_2O_3} < 10 \text{ mol} - \%$ transformieren bei Betriebstemperatur über längere Zeiträume von beweglichen, instabilen Dipol-Defekten zu

⁶ ASR - Area Specific Resistance, engl. für den flächenbezogenen elektrischen Widerstand eines Materials. Er lässt sich u. a. aus dem Quotienten von Spannungsdifferenz und elektrischer Stromdichtedifferenz zweier Punkte unterschiedlicher elektrischer Leistung berechnen: $ASR = \Delta U / \Delta i [\Omega * \text{cm}^2]$.

unbeweglicheren Tripoldefekten, verbunden mit einem Verlust an Ionenleitfähigkeit. Bei 10YSZ konnten die Autoren den beschriebenen Alterungsmechanismus nicht feststellen. Andere Autoren empfehlen die Verringerung der Betriebstemperatur auf $< 700^\circ\text{C}$ zur Verhinderung der Elektrolytdegradation [Badwal (1992)]. Als weitere Ursachen für die Degradation der Leitfähigkeit werden eine Entmischung des YSZ in eine yttriumreiche, kubische und eine yttriumarme, tetragonale Phase sowie die Erhöhung des Widerstandes an den Korngrenzen des Kristallgitters durch Segregation von Verunreinigungen angegeben. [Stübner (2002)] schließt aus seiner Literaturrecherche, dass die Degradation für YSZ mit der Zeit abnimmt und die Leitfähigkeit auf einen Grenzwert zuläuft.

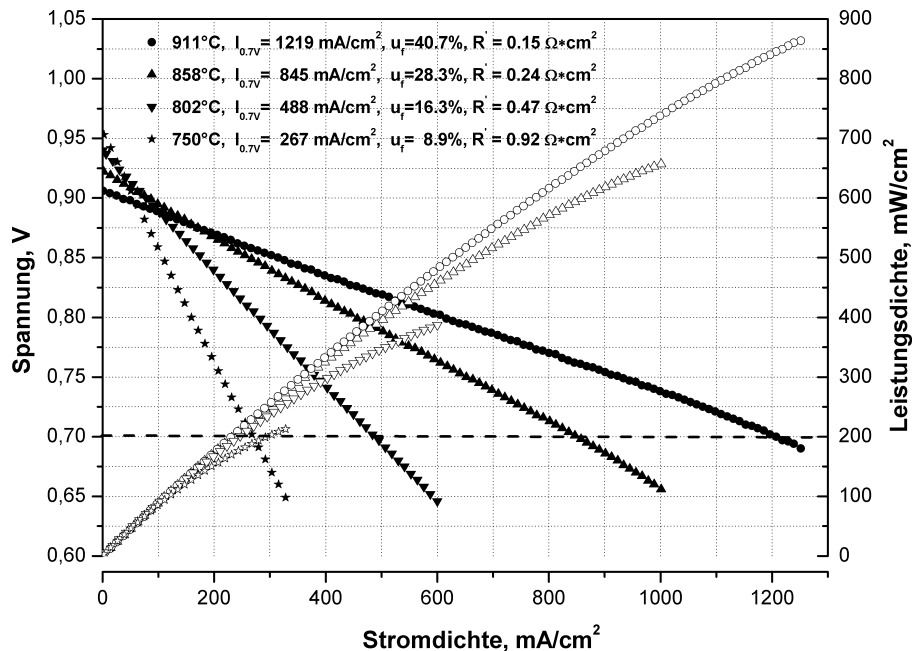


Abbildung 2.3: Spannung (Vollsymbole) und Leistungsdichte (Leersymbole) für ScSZ-Zellen [Stelter u. a. (2009)]

Neben der Verringerung der Schichtdicke wird zur Erhöhung der Ionenleitfähigkeit nach anderen Dotierungen gesucht. Scandium-dotiertes Zirkonoxid (ScSZ) besitzt eine höhere Ionenleitfähigkeit als YSZ, ist aber deutlich teurer und altert relativ schnell, weshalb wiederum weitere Zusätze gesucht werden, um die Degradation von ScSZ-Zellen zu verringern. Abbildung 2.3 zeigt die Leistungsdichte von ScSZ-Zellen bei unterschiedlichen Temperaturen [Stelter u. a. (2009)]. Der Vorteil der Scandiumdotierung im Zirkonoxid wird als gleichzeitige Erhöhung von Ionenleitfähigkeit und mechanischer Festigkeit gegenüber YSZ beschrieben. Die Festigkeit bestimmt die Mindestschichtdicke des selbsttragenden Elektrolyten (hier $100\ \mu\text{m}$) und damit den wesentlichen ohmschen Zellwiderstand und die mögliche Zelleistung. Mit dem wirtschaftlichen Er-

folg des ES-5000 Energy Servers der Firma Bloom Energy Co. könnte sich die bisherige Präferenz für Yttrium-dotiertes Zirkonoxid in Richtung Scandium-dotiertes Zirkonoxid verschieben [Bloom Energy (2011)].

Ein Nachteil von ScSZ ist der hohe Scandiumpreis. Mögliche Alternativen wie Kalzium-, Magnesium-, Neodym-, Samarium- und Ytterbium-Dotierungen haben aber z. T. eine deutlich geringere Ionen-Leitfähigkeit, elektrische Mischleitung oder andere Nachteile zur Folge. Es liegen detaillierte Phasendiagramme von unterschiedlichen Kationen-Dotierungen von Zirkonoxid vor, u. a. für Kalzium (Ca), Aluminium (Al), Scandium (Sc) und Yttrium (Y). Mit der Dotierung eines Ionenkristalls ändern sich gleichzeitig die Kristallstruktur und die mechanischen Eigenschaften. [Badwal (1992)] gibt für die vollständig stabilisierte kubische Phase des Zirkonoxids Dopantkonzentrationen für CaO (12 bis 13 mol – %), für Y_2O_3 und Sc_2O_3 (8 bis 9 mol – %) sowie für andere Oxide der seltenen Erden (8 bis 12 mol – % für Yb_2O_3 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3) an.

SOFC-Zellen mit einem Elektrolyt aus Ytterbium-dotiertem (Yb_2O_3) Zirkonoxid (YbSZ) mit einer um bis zu 60 % erhöhten Leistungsdichte gegenüber YSZ-Zellen wurden von der H.C. Starck GmbH entwickelt, die mechanisch stabiler und zugleich preiswerter sind als ScSZ-Zellen [H.C. Starck GmbH (2010)]. Wesentliche Eigenschaften einiger kommerziell erhältlicher Elektrolytmaterialien sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Stoffwert	Mak-einheit	3YSZ	8YSZ	$\frac{10Sc}{1CeSZ}$	YScSZ	GDC10	$\frac{6Sc}{1CeSZ}$
Dotierung, Stabilisierung	[mol-%]	Yttr., 3	Yttr., 8	Scand. 10, Cer 1	Yttrium /Scand. /Cer		Scand. 6, Cer 1
σ_{ion} (950 °C)	[S/cm]	0,05	0,13	0,30	0,19	0,15	0,23
σ_{ion} (900 °C)	[S/cm]	0,03	0,10	0,25	0,13	0,12	0,15
σ_{ion} (850 °C)	[S/cm]	0,021	0,07 (0,085)	0,19 (0,259)	0,09 (0,065)	0,09	0,11
σ_{ion} (800 °C)	[S/cm]	0,02	0,04	0,13	0,06	0,06	0,07
σ_{ion} (750 °C)	[S/cm]	0,01	0,03	0,09	0,04	0,04	0,05
Mechanische Festigkeit	[%] zu 8YSZ	519	100	116	252		
Sinterdichte	[g/cm ³]	> 6,00	> 5,95	> 5,70	> 5,90		
Heliumleckage bei 150 µm Schichtdicke	[mbar]	< 10 ⁻⁸	< 10 ⁻⁸	< 10 ⁻⁸	< 10 ⁻⁸		
TEC _{20...850 °C}	[ppm/K]	11,2	10,2	10,1	10,28		

Tabelle 2.1: Stoffdaten kommerzieller Elektrolytsubstrate [Kerafol (2009)], Vergleichswerte in Klammern aus [Betz (2011)]

2.2.1.3 Materialalternativen für zirkonoxidbasierte Elektrolyte

Die Materialforschung sucht auch nach Alternativen zum Zirkonoxid im ionenleitenden ABO_3 -Perowskitkristall, für die dann wiederum andere Dotierungen gefunden werden müssen. Wismutoxid ($\delta - Bi_2O_3$ mit 25 mol – % Y_2O_3) mit der gemäß Abbildung 2.4 höchsten Sauerstoffionenleitfähigkeit verhält sich bei geringem Sauerstoffpartialdruck chemisch instabil und ändert seine Kristall-

2 Die SOFC-Brennstoffzelle

struktur bei hohen Temperaturen, ist also für die Anwendung in der SOFC nicht geeignet.

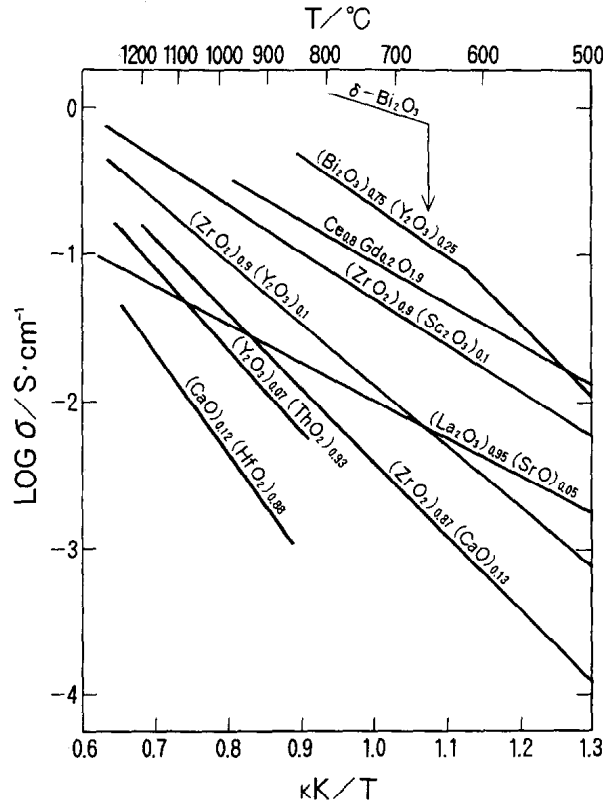


Abbildung 2.4: Sauerstoffionenleitfähigkeit keramischer Elektrolyte [Inaba u. Tagawa (1996)]

Insbesondere Samarium-dotiertes (SDC) bzw. Gadolinium-dotiertes (GDC) Ceroxid versprechen laut [Singhal (2008)] eine höhere Ionenleitfähigkeit bei geringeren Temperaturen als YSZ, allerdings auch eine bei höheren Temperaturen nicht zu vernachlässigende elektronische Leitfähigkeit σ_{el} sowie Instabilität gegenüber reduzierender Atmosphäre. Versuche, die elektronische Leitung mit isolierenden Schutzschichten zu unterdrücken, führten zu zweischichtigen Elektrolytstrukturen mit wiederum neuen Problemen der Materialverträglichkeit und Langzeitstabilität [Zhanga u. a. (2008)].

Eine völlig andere sauerstoffionenleitende Elektrolyt-Klasse stellen Oxide mit Perowskit-Struktur wie z. B. wie $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{3-\delta}$ (kurz LSGM) dar [Wackerl (2007)]. LSGM besitzt zwischen 500 °C und 1.000 °C eine sehr hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit sowie Stabilität gegenüber den meisten Kathodenmaterialien, allerdings können hohe Temperaturen zur Eindiffusion von Kathodenbestandteilen wie Eisen, Mangan und Kobalt bzw. zum Abdampfen des Galliums führen [Weber (2002)].

2.2.1.4 Minimierung der Elektrolytschichtdicke

Zur Erhöhung der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten unter Beibehaltung der mechanischen Stabilität wurden Brennstoffzellen entwickelt, bei denen der Elektrolyt nicht mehr die tragende Zellschicht⁷⁾ ist. Damit muss die Elektrolytschicht lediglich den Gasaustausch zwischen Kathode und Anode verhindern, was bereits mit Schichtdicken von 1 μm unter Verwendung nanoskaliger Elektrolytpulver erreicht wurde. Hier müssen andere Schichten die mechanische Stabilität gewährleisten, entweder eine extra dicke Anodenschicht (aufgrund der Porosität bis 2 mm Schichtdicke) oder eine zusätzliche tragende Schicht aus Metall. Anodengestützte Zellen (ASC) haben den Nachteil der Empfindlichkeit der Anode gegenüber oxidierenden Bedingungen, wie sie z. B. beim Lufteintritt nach Abschalten der Zelle auftreten. Metallgestützte Zellen (MSC) befinden sich noch in der Entwicklung. Darüber hinaus muss für die praktische Anwendung eine ausreichende Lebensdauer der Brennstoffzelle gewährleistet werden, Degradationsmechanismen und Maßnahmen zu ihrer Verhinderung sind Gegenstand intensiver Forschung.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Ionenleitfähigkeit des Feststoffelektrolyten noch immer die wesentliche materialtechnische Zielgröße für verbesserte SOFC-Zellen ist.

2.2.2 Anode

Die Anode muss den Zu- und Abtransport der beteiligten Reaktionspartner über eine poröse Struktur, die katalytische Unterstützung der Halbzellenreaktionen (Gleichungen 2.3 und 2.4) sowie den Ladungstransport über elektronisch bzw. ionisch leitende Materialien gewährleisten. Die Summe der Anforderungen an eine SOFC-Anode sind [Weber (2002)]:

- hohe elektronische und ionische Leitfähigkeit,
- hohe elektrokatalytische Aktivität für die anodischen Teilreaktionen,
- katalytische Aktivität für interne Reformierungsreaktionen,
- optimierte, langzeitstabile Mikrostruktur, insbesondere offene Porosität für den Stofftransport der Reaktionsgase,
- chemische Stabilität in reduzierender Atmosphäre mit z. T. hohen H_2O - und CO_2 -Anteilen bei Temperaturen bis 1.000 °C,
- chemische, thermische und mechanische Kompatibilität zum Elektrolyten und den anderen Brennstoffzellen-Komponenten, sowohl während des Fertigungsprozesses als auch im SOFC-Betrieb (Thermozyklrierbarkeit),
- Stabilität gegenüber Reduktions-/Oxidations-Zyklen (Kurzbezeichnung Redoxzyklen),

⁷⁾ ESC ist die Abkürzung für elektrolytgestützte SOFC-Zellen

- Stabilität gegenüber höheren Kohlenwasserstoffen und Verunreinigungen (H_2S , ...).

Es wird eine dreiphasige Struktur aus Keramikmaterial für die Ionenleitung (zumeist das Elektrolytmaterial), Metall für die Elektronenleitung und katalytische Aktivierung (bevorzugt Nickel) und Poren für den Gastransport verwendet (Kapitel 2.2.2.4), der Gesamtverbund wird Cermet (Cer für Keramik, met für Metall) genannt. Jede dieser drei Phasen muss den durchgehenden Transport an die sogenannte Dreiphasen-Grenze ermöglichen, an der die Anodenreaktionen stattfinden.

2.2.2.1 Nickel

Nickel (Ni, Schmelzpunkt bei 1.455 °C) in Form kleiner, miteinander verbundener Metallkörnchen ist das bevorzugte Material für die elektrokatalytische Aktivierung und den Elektronentransport. Nickel hat bei hohen Temperaturen eine gute katalytische Aktivität für das Aufbrechen von Wasserstoffmolekülen als Voraussetzung für die Oxidation entsprechend Gleichung 2.3. Der spezifische elektrische Leitungswiderstand von Nickel verhält sich bei der Betriebstemperatur der SOFC nahezu proportional zur Temperatur (σ_{el} ca. 30 S/cm bei 500 °C bzw. ca. 20 S/cm bei 1.000 °C [Stübner (2002)]).

Unter oxidierenden Bedingungen reagiert Nickel zu Nickeloxid, verbunden mit einer deutlichen Volumenausdehnung und der Gefahr der langfristigen Zerstörung der Anodenstruktur. Während elektrolytgestützte Zellen mehrmalige Redoxzyklen überstehen, sind anodengestützte Zellen in ihrer Redoxstabilität stärker eingeschränkt.

Die Oxidation des Nickels zu Nickeloxid kann auch bei zu hohem Sauerstoffpartialdruck in der Brennstoffzelle z. B. aufgrund hoher Brenngasausnutzung auftreten. Dazu empfiehlt sich die Abschätzung des zulässigen anodenseitigen Sauerstoffpartialdruckes aus dem Ellingham-Richardson-Diagramm, in der die Gibbs-Energie von Oxidationsreaktionen aufgetragen ist [online: Li (2011)]⁸. Für die Reaktion



wird zur Berechnung der Gibbs-Energie der Oxidationsreaktion die Gleichung

$$\Delta G_f^0(T) = -489,109 + 0,19707 * T \quad (2.10)$$

angegeben. Daraus kann der Sauerstoffpartialdruck berechnet werden, oberhalb dem das Metall oxidieren würde:

⁸ In der online Version des Ellingham-Richardson-Diagramms wurden nach Angaben der Autoren Daten aus "Metallurgical Thermochemistry" von O. Kubaschewski und E. L. Evans Kubaschewski u. Evans (1951) verwendet.

$$-\Delta G_f^0 = RT * \ln(p_O) \quad (2.11)$$

Die in [Li (2011)] angegebenen Werte für die Gleichgewichtskoeffizienten der Oxidationsreaktion k_p ⁹⁾ und den Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck p_{O_2} über der Temperatur zeigt Abbildung 2.5.

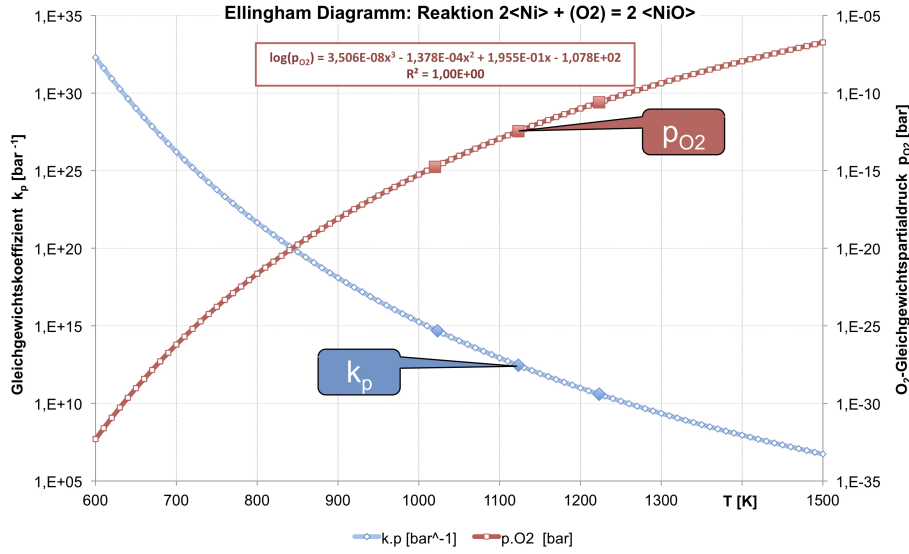


Abbildung 2.5: Gleichgewichtskoeffizient und Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck der Nickeloxidation, Daten aus [Li (2011)]

Entsprechend der Regressionskurve in Abbildung 2.5 liegt die Sauerstoffkonzentration für die Nickeloxidation bei $p_{O_2,An} > 3,5 * 10^{-13} \text{ bar}$ für 850 °C (Tabelle 2.2). Setzt man diesen Sauerstoffpartialdruck in die Nernst-Gleichung (Gleichung 3.24 auf Seite 42) im Verhältnis zum Sauerstoffpartialdruck von Luft aus der Kathodenseite ein ($p_{O_2,Ka} = 0,21 \text{ bar}$), erhält man die Mindestspannung $U_{Nernst,min}$ zur Verhinderung der Nickeloxidation an der Anode einer SOFC-Brennstoffzelle. Für diese Mindestspannung lässt sich das Partialdruckverhältnis zwischen Wasser und Wasserstoff berechnen, bei dem diese Nernst-Spannung erreicht wird, sowie der maximale Brennstoffumsatz ($FU_{max}(ideal)$ in Tabelle 2.2) ausgehend von reinem Wasserstoff. Für Betriebstemperaturen von 750, 850 sowie 950 °C sind in der Tabelle 2.2 der maximale Sauerstoffpartialdruck (markierte Punkte in Abbildung 2.5), die resultierende Mindestspannung, das maximal zulässige Partialdruckverhältnis zwischen Wasser und Wasserstoff sowie die theoretische Grenze der Wasserstoffausnutzung aufgelistet.

⁹⁾ Der Gleichgewichtskoeffizient der Nickeloxidation (Reaktionsgleichung: Gleichung 2.9) ist definiert als Quotient der Konzentrationen der Reaktionspartner:

$$k_p = (Ni)^2 * (O_2) / (NiO)^2$$

Temperatur [°C]	$p_{O_2, An}$ [bar]	$U_{Nernst, min}$ [V]	p_{H_2O}/p_{H_2} [-]	FU _{max} (ideal) [%]
750	$2,1 \cdot 10^{-15}$	0,780	210	99,5
850	$3,5 \cdot 10^{-13}$	0,656	265	99,6
950	$2,5 \cdot 10^{-11}$	0,553	2230	99,9

Tabelle 2.2: Oxidationsbedingungen für Nickel zu Nickeloxid an einer SOFC-Anode (Gleichgewichtsdaten: [Li (2011)])

In Abhängigkeit vom Wasserdampfanteil im Anodengas können sich bei den Betriebstemperaturen der SOFC verschiedene gasförmige Nickelverbindungen wie NiOH, Ni(OH)₂, NiH und Ni(CO)₄ bilden. Liegt der Wasserdampfanteil im Brenngas bei 950 °C über 12 Vol-%, so ist Ni(OH)₂ die thermodynamisch dominierende gasförmige Nickelspezies. Allerdings sind die sich bildenden Anteile dieser Nickelhydroxyle unter SOFC-Betriebsbedingungen mengenmäßig vernachlässigbar [Stübner (2002)].

2.2.2.2 Keramik

Den Transport der Sauerstoffionen an den Reaktionsort der Anode übernimmt die keramische Phase im porösen Verbundmaterial, in der metallischen Phase werden die Elektronen abgeführt.

Die in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Elektrolytmaterialien sind bereits nach ihrer Sauerstoffionenleitfähigkeit ausgewählt. Neben der Ionenleitfähigkeit ist in der Anode insbesondere die Bildung eines stabilen Verbundes mit dem Metallkatalysator gefordert. Es besteht keine zwingende Notwendigkeit, das gleiche Keramikmaterial wie beim Elektrolyten einzusetzen. YSZ kommt genauso zum Einsatz wie andere Materialien. Die Keramik-Teilchen müssen untereinander einen geschlossenen Leitungsverbund für Sauerstoffionen untereinander und zum Elektrolyt bilden.

Das Keramikmaterial wird als inaktiv für die Anodenreaktion angesehen. Die Anodenreaktion findet lokal in der Umgebung der Dreiphasen-Grenze TPB¹⁰ statt, wo der Zusammenfluss von Ionen, Elektronen und Reaktionsgasen erfolgt. Die Zugabe von CeO kann die Anzahl katalytisch aktiver Zentren an der Anode erhöhen, Cer ist sowohl ionen- als auch elektronenleitend.

2.2.2.3 Cermet

Der Verbund Ni-YSZ wurde 1970 von der Firma Westinghouse Electric Co. eingeführt. Eine Mischung aus NiO mit YSZ wird bei 1.300 °C über mehrere

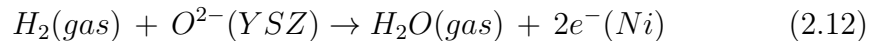
¹⁰ TPB: three phase boundaries, englisch für Dreiphasengrenze [O'Hayre u. a. (2005)]

Stunden gesintert, anschließend wird das NiO bei erheblicher Volumenverringern (ca. 42 % Volumenreduktion) zu Nickel reduziert. Bei einem Massenverhältnis NiO zu YSZ von 50:50 (volumetrisch 47,6:52,4) ergibt sich nach vollständiger Reduktion des NiO ein Volumenverhältnis Ni:YSZ von 35:65 [Wilson u. a. (2006)]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient TEC des Cermet kann an den Wert für die Elektrolytschicht angepasst werden. Gegebenenfalls wird die Anode auch mehrschichtig aufgebaut mit geringerem Nickel-Anteil direkt am Elektrolyten und höherem Nickel-Anteil am Gasstrom bzw. Interkonnektor [Singhal u. Kendall (2003)].

Unter hohen Temperaturen neigen Nickel-Teilchen zur Agglomeration, damit zur Verringerung der aktiven Oberfläche und zur Abnahme der Zelleistung [Müller u. a. (1998)]. Dieses Phänomen kann durch geschicktes Umgeben von nanoskaligem NiO durch YSZ unterbunden werden.

2.2.2.4 Mikrostruktur und Porosität

Der Gastransport findet in den Poren der Anodenstruktur statt. Das genaue Verhältnis der Anteile Metall (Ni), Keramik (YSZ) und Porenvolumen sowie die Größe der Phasengrenzflächen entscheiden über die Wirksamkeit dieses dreiphasigen, dreidimensionalen Durchdringungsgefüges. Umfangreiche experimentelle Untersuchungen und komplexe volumetrische Modelle werden zur Erfassung der Wechselbeziehung zwischen der Mikrostruktur und der Zelleistung und zur Optimierung der Herstellungsparameter für leistungsfähige Anoden eingesetzt. Allein zur SOFC-Anodenstruktur wurden bereits im Jahr 2000 über 100 Veröffentlichungen zusammengetragen [Bieberle (2000)]. Eine Simulation der dreidimensionalen Struktur mit einem Volumenverhältnis von 26:54,5:19,5 % (Ni:YSZ:Porenvolumen) ist in der Abbildung 2.6 dargestellt. Um den Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur der Anode und der elektrochemischen Leistung im Zellverbund quantitativ zu beschreiben, werden Strukturparameter wie die Volumenanteile der Phasen, die Phasengrenzflächen, die Länge der Dreiphasengrenze, der Phasenkonnektivität/Tortuosität und die Porenradien herangezogen. Die Reaktionsgleichung entsprechend Gleichung 2.3 für die SOFC-Anode:



verdeutlicht die Notwendigkeit der Interaktion aller drei vorhandenen Phasen für die Reaktion und wird mit einer Reaktionsgeschwindigkeit in Korrelation zur TPB-Länge je aktivem Elektrodenvolumen angegeben. [Wilson u. a. (2006)] gibt die TPB-Länge mit $L_{TPB} = 4,28 * 10^6 \text{ m/cm}^3$ für eine Ni-YSZ-Anode an, theoretische Überlegungen führen zu einer ähnlichen Größenordnung [Janardhanan u. a. (2008)]. Durch Multiplikation der TPB-Länge mit dem längenspezifischen Polarisationswiderstand zwischen Nickel und YSZ und

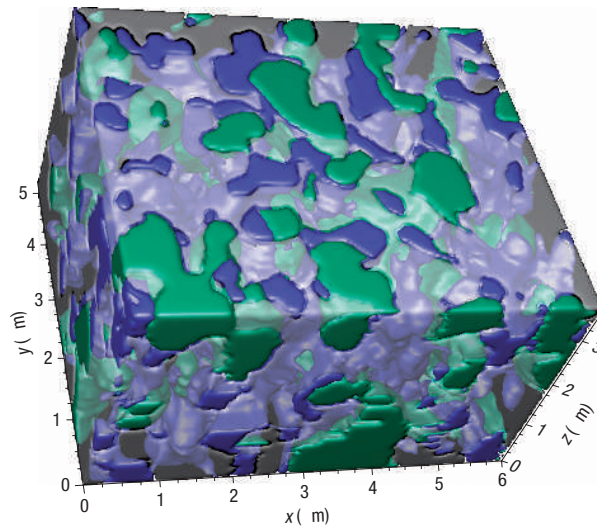


Abbildung 2.6: 3D-Anodenrekonstruktion [Wilson u. a. (2006)]

der Dicke der reaktiven Anodenschicht (ca. 10 μm dicke Schicht an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt) wird ein Vergleichswert für den flächenspezifischen Widerstand ASR entsprechend Gleichung 2.7 ermittelt.

2.2.2.5 Alternative Katalysatoren

Nickelkatalysatoren sind nur bedingt geeignet für die direkte Reformierung von Kohlenwasserstoffen an der Anode, da die gewünschte hohe katalytische Aktivität zum Cracken gleichzeitig zur unerwünschten Bildung von Ruß führt und die Rußschicht den Katalysator deaktiviert. [Leinfelder (2004)] gibt den Faktor für die katalytische Aktivierung der Dampfreformierung von Methan als anfangs um mehr als 1.000 zu groß für eine thermisch stabile elektrochemische Oxidation an. Dann nimmt die katalytische Aktivität durch Kohlenstoffbildung an der Nickeloberfläche schnell ab. Mit trockenem Methan wird die Anode bereits nach 30 min Betriebszeit funktionsunfähig [Singhal u. Kendall (2003)]. Deshalb werden Ansätze mit einer Zugabe von z. B. Cer oder Molybdän zum Nickel zur gezielten Veränderung der katalytischen Eigenschaften bzw. mit Nickel ersetzenden katalytischen Metallen wie Kupfer, Kobalt, Chrom, Titan, Ruthenium verfolgt [Tompsett u. a. (2000)].

Alternative Anodenmaterialien zur direkten elektrochemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen in SOFC sind Gegenstand der Forschung, z. B. gleichzeitig ionisch und elektronisch leitende Cer-Anoden (dotiert mit Gadolinium, Titanaten, Chromit u. a.) oder auch Perowskite wie Strontium- und Eisen-dotiertes Lanthankobaltit $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF, wird bereits als SOFC-Kathodenmaterial verwendet). Homogene gemischt elektronisch-ionische Leiter (MIEC) besitzen eine potenziell höhere elektrokatalytische Aktivität,

weil die Ladungsübergänge nicht auf die Dreiphasengrenze begrenzt sind sondern auf der gesamten Oberfläche der MIEC-Anode stattfinden können.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Anodenstruktur aufgrund der vielen unterschiedlichen Anforderungen aus einem komplexen, porösen Cermet besteht. Einzelne Reaktionsschritte in jeder der drei Phasen beeinflussen und bedingen sich wechselseitig. Zur Beschreibung der anodenseitigen Reaktionsabläufe werden Modelle mit mehreren Reaktionsschritten an der Dreiphasengrenze vorgeschlagen. Diese Modelle werden zumeist anhand der Ergebnisse von Impedanzmessungen an Referenzanoden erstellt [Bessler u. a. (2010)].

2.2.3 Kathode

Die Kathode muss den Zu- und Abtransport der beteiligten Reaktionspartner über eine poröse Struktur, die katalytische Unterstützung der Halbzellenreaktion nach Gleichung 2.5 sowie den Ladungstransport über elektrische Leitung gewährleisten. Die wesentlichen Anforderungen an eine SOFC-Kathode sind [Borchardt u. Dörner (2010)]:

- ein hoher Sauerstoffaustauschkoeffizient, d. h. eine möglichst hohe Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff aus der luftseitigen Phase an die Feststoffoberfläche gebunden wird,
- eine hohe elektronische Leitfähigkeit zur Bereitstellung der Elektronen, d. h. möglichst geringer ohmscher Widerstand gegenüber den vom Interkonnektor übertragenen Elektronen,
- Sauerstoffionenleitfähigkeit für den Transport zum Elektrolyten, wobei die Mechanismen Volumendiffusion (insbesondere bei MIEC) und Oberflächendiffusion unterschieden werden,
- eine hohe elektrokatalytische Aktivität für die Spaltung des adsorbierten molekularen Sauerstoffs zum atomaren Sauerstoff als Voraussetzung für die Ionenbildung,
- eine optimierte, langzeitstabile Mikrostruktur, insbesondere offene Porosität für den Transport der Sauerstoffmoleküle, ohne Nachsintern bzw. Verdichtung bei Betriebstemperatur,
- chemische Stabilität in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen bis 1.000 °C, auch bei lastwechselbedingter Sauerstoffpartialdruckvariation ($10^{-5} < p_{O_2} < 0,2 \text{ bar}$),
- chemische, thermische und mechanische Kompatibilität zum Elektrolyten und den anderen Brennstoffzellen-Komponenten.

Das am häufigsten verwendete SOFC-Kathodenmaterial ist Lanthanstrontiummanganit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), ein Perowskit-Material mit hoher elektronischer Leitfähigkeit ($\sigma_{el} \approx 10 \text{ S/cm}$ bei 1000 °C [Kamata u. a. (1995)]), hoher elektrokatalytischer Aktivität für die Sauerstoffreduktion (Gleichung 2.5), ho-

her chemischer Stabilität, aber geringer ionischer Leitfähigkeit (im Verbund mit YSZ um eine Größenordnung geringer als dichtes YSZ [Visco (2003)]). Ein wesentlicher Parameter für die Aktivität von LSM ist seine Sauerstoff-Stöchiometrie. Es wurden Modelle zur theoretischen Herleitung der Beeinflussung des Sauerstoffüberschusses durch Strontiumdotierung entwickelt [Singhal u. Kendall (2003)].

Für die Kathode besteht der Phasenverbund analog zur Anode aus den Materialien LSM für elektronische und ionische Leitung sowie Reaktionskatalyse, YSZ für die ionische Leitung und Verbindung zum Elektrolyten sowie den Poren für den Gastransport.

Bei niedrigen Temperaturen nimmt der Polarisationswiderstand dieser Kathode stark zu und ist daher für SOFC-Zellen mit Betriebstemperaturen von 700 °C und darunter nicht geeignet. Die Erhöhung insbesondere der katalytischen Aktivität bei geringen Temperaturen verspricht man sich durch den Einsatz von Strontium- und Eisendotiertem Lanthankobaltit (LSCF), das im Vergleich zu LSM über eine höhere katalytischen Aktivität sowie eine höhere Sauerstoffadsorptionsgeschwindigkeit verfügt [Sakaki u. a. (1999)]. Im EU-Projekt SOFC600 wurden LSCF-Kathoden europäischer Forschungseinrichtungen für den Einsatz in Niedertemperatur-SOFC (LT-SOFC)¹¹ intensiv untersucht [Rietveld (2010)], allerdings als noch nicht ausreichend für die avisierten Leistungs- und Lebensdauerziele eingeschätzt. Der Hochleistungskathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ mit modifizierter Mikrostruktur (sog. nano-LSC) wurde das größte Potenzial eingeräumt, allerdings gibt es noch Probleme bezüglich der Langzeitstabilität und bei der Kontaktierung zum Elektrolyten [Berkel (2010)]. Das an der Technischen Universität Hannover untersuchte Material $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ mit hoher Sauerstoffionenleitfähigkeit und hoher Langzeitstabilität in Luft erwies sich als unverträglich gegenüber Kohlendioxid, welches die Kathodenleitfähigkeit fast vollständig unterband. Die Kathode ließ sich nur durch Aufheizung über 950 °C regenerieren [Martynczuk u. a. (2009)].

[Naoumidis u. a. (1999)] schlägt den Einsatz eines homogenen Mischleiters MIEC wie LaCoO_3 mit deutlich höherer elektronischer und ionischer Leitfähigkeit als der von LSM vor und gibt zugleich die deutliche Abweichung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($TEC_{\text{LaCoO}_3} > 21 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) von denen der Elektrolytmaterialien sowie die chemische Reaktion mit Yttrium aus dem Elektrolyten zu bedenken.

Die Lebensdauer derzeitiger SOFC-Zellen wird wesentlich von der Kathode beeinflusst. Die Langzeitstabilität von SOFC-Kathoden wird beeinträchtigt durch Chromvergiftung beim Einsatz metallischer Interkonnektoren mit einem hohen Chromanteil. Hier sind spezielle Schutzschichten zur Unterbindung der Chromdiffusion aus den Interkonnektoren erforderlich.

¹¹ LT-SOFC: low temperature SOFC, engl. für Niedertemperatur-SOFC, sind ein Schwerpunkt der SOFC-Materialforschung.

2.2.4 Interkonnektoren

In Zellstapeln (Stacks) werden bipolare Platten für die elektrische Verbindung zwischen den Zellen eingesetzt, in die z. T. Kanäle für die Zu- und Ableitung der Reaktionsgase eingearbeitet sind. Den Anforderungen an das Interkonnektor-Material versucht man entweder mit Keramik (Legierungen auf der Basis von LaCrO_3) oder Metall (hochtemperaturfeste ferritische Stähle auf Basis Eisen/Chrom) zu begegnen. Die Anforderungen an Interkonnektoren sind [Froitzheim u. a. (2008)]:

- eine hohe elektronische Leitfähigkeit auch von Oxidschichten,
- chemische Stabilität sowohl in reduzierender als auch in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen bis 1.000°C , insbesondere Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit,
- chemische, thermische und mechanische Kompatibilität zu den anderen Brennstoffzellen-Komponenten, insbesondere
 - Unterdrückung von Chromabdampfung und damit verbundener Schädigung der SOFC-Zelle,
 - Wärmeausdehnungskoeffizient entsprechend der tragenden Zellschicht,
 - Möglichkeit der direkten, gasdichten, mechanischen Verbindung mit der tragenden Zellschicht,
- hohe Wärmeleitfähigkeit,
- hohe mechanische Hochtemperaturfestigkeit bzw. geringe Kriechneigung,
- gute Verarbeitungseigenschaften,
- geringe Kosten für Material und Verarbeitung.

Für planare SOFC-Interkonnektoren bietet die Firma ThyssenKrupp VDM GmbH unter dem Namen Crofer 22 APU eine Legierung des Typs FeCr-Mn(Ti/La) an, die über gute Hochtemperaturbeständigkeit, hohe elektrische Leitfähigkeit ($\sigma_{el,800^\circ\text{C}} = 115 \mu\Omega * \text{cm}$), einen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten und die Verarbeitungseigenschaften von ferritischem Edelstahl gekennzeichnet ist. Dabei sorgen der hohe Chromanteil von 22 % für einen hohen Oxidationswiderstand und einen geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten, die Manganzudosierung für eine Verringerung der Chromabdampfung und hohe elektrische Leitfähigkeit der Oxidschicht sowie der Lanthananteil für die Verbesserung der Festigkeit der Oxidschicht [ThyssenKruppVDM (2010)].

Darüber hinaus sind zusätzlich spezielle Kontaktschichtpasten erforderlich, die die Kontaktwiderstände zwischen Elektroden und Interkonnektor verringern. Im Stack Mk100 der Staxera GmbH ermittelten [Megel u. Sauchuk (2008)] für den flächennormierten elektrischen Widerstand des Übergangs vom Interkonnektor zur Kontaktschicht nach 150 h Betriebsdauer Übergangswiderstände von $(\rho * L)_{\text{Kontakt}} = 1,0 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ und nach 3.200 h von $9,1 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ als Maß für die Degradation durch Oxidschichtbildung bei 850°C in Luft. Der

Anteil dieser Widerstände am Gesamtwiderstand der Brennstoffzelle ist nach Meinung der Autoren zu vernachlässigen.

2.2.5 Dichtungen

Eine mechanische, dauerhaft stabile gasdichte Verbindung zwischen der Zelle und dem Interkonnektor ist für einen funktionierenden Stackaufbau erforderlich. Da ein geeignetes Lot für diese Aufgabe noch nicht gefunden ist, werden für planare Stackkonzepte z. Z. vorwiegend keramische Glasdichtungen mit Bariumoxid und Siliziumdioxid eingesetzt. Eine Übersicht über den Stand der Technik findet sich u. a. in [Fergus (2005)]. Auswahl- bzw. Entwicklungsparameter sind die Glasübergangstemperatur sowie der Wärmeausdehnungskoeffizient.

2.3 SOFC-Stacks

Einzelne SOFC-Zellen mit einer Betriebsspannung von ca. 0,7 V und einer Stromstärke proportional zur Zellfläche müssen zu einer Stromversorgungseinheit im sinnvollen Strom-Spannungs-Bereich zusammengefügt werden. Die Zellen werden elektrisch in Reihe geschaltet, um die Spannung auf die erforderliche Klemmspannung zu heben. SOFC-Stacks verschiedener Hersteller unterscheiden sich sowohl in der Geometrie der Einzelzellen und ihrer Verschaltung im Stack als auch im Zellaufbau selbst.

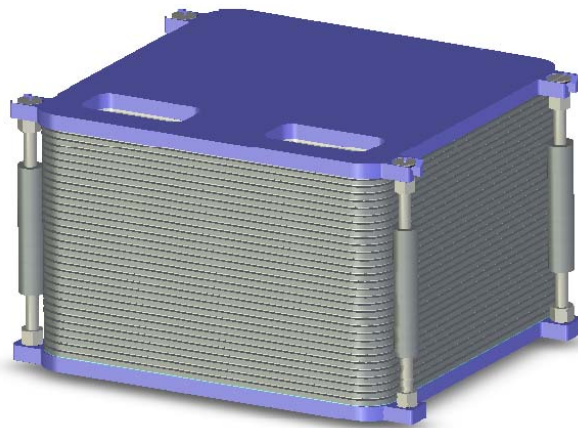


Abbildung 2.7: 3D-Darstellung des 30-zelligen SOFC-Stacks Mk100 [Staxera GmbH (2007)]

Abbildung 2.7 zeigt den Stack Mk100 der Staxera GmbH, der in dieser Arbeit untersucht wurde (vergleiche Kapitel 4.3.5). Die Herausforderungen des Stackdesigns bestehen in der Anpassung der einzelnen Elemente an die Anforderungen des Gesamttaggregats:

- Zu- und -abführung der Prozessgase und ihre gleichmäßige Verteilung über die Anode bzw. Kathode jeder einzelnen Zelle bei möglichst geringem Druckverlust,
- gasdichte Trennung von Anoden- und Kathodengasstrom, gegebenenfalls mit mechanischer Verspannung zur Kompensation unvermeidlicher thermischer Spannungen,
- elektrische Isolation der Zellen gegeneinander und verlustarme Stromabnahme am Stack,
- thermisches Management für eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung über alle Zellen des Stacks, Gewährleistung einer definierten Wärmeabfuhr für den thermisch selbsterhaltenden Dauerbetrieb,
- kompakte Bauweise unter minimalem Materialeinsatz für ein schnelles Aufheizverhalten in Abhängigkeit von der Zellgröße und -verspannung,
- Einsatz preiswerter und zugleich langlebiger Materialien zur Erreichung der Kosten- und der Lebensdauerziele.

Alternative Bauformen werden durch die Verwendung tubularer SOFC-Zellen¹²⁾ ermöglicht. Mögliche Vorteile der Stackkonzepte gegenüber planaren Stacks sind:

- höhere thermische Stabilität mit nur einer dominanten Achse der Wärmeausdehnung, weshalb die Aufheizzeit gegenüber planaren Zellen deutlich verringert werden kann,
- die Gaszuführung ist bereits durch den Innendurchmesser der tubularen Zelle definiert,
- höhere mechanische Stabilität.

Mögliche Nachteile tubularer Zellen sind die aufwendigere und damit zumeist kostenintensivere Fertigung mittels Extrusion bzw. Aufdampfung, eine geringere volumetrische Leistungsdichte sowie die längere Weglänge der Stromableitung an der Innen- und an der Außenseite der Zelle. Für die Zellabdichtung kann man die Dichtstellen aus der heißen Betriebszone hinaus in kältere Zonen verlegen.

Bei planaren Brennstoffzellenstacks ist der Weg der Stromableitung durch die Elektrode bis zum Interkonnektor gleich der Elektrodenschichtdicke und damit nur einige Mikrometer lang. Bei der Röhrenzelle muss der Strom um den Rohrquerschnitt zum Stromsammeler transportiert werden, je nach Bauform über einige Millimeter bis Zentimeter. Die elektronische Leitfähigkeit der Elektroden von Röhrenzellen hat einen deutlich höheren Einfluss auf den Gesamtwiderstand der Brennstoffzelle als es bei planaren Zellen der Fall ist.

Je geringer der Röhrendurchmesser der Zellen gewählt wird, desto mehr

¹²⁾ Für röhrenförmige SOFC-Zellen werden andere Herstellungsverfahren eingesetzt, die zu Zellen mit teilweise veränderten Eigenschaften führen. Hierzu sei auf u. a. auf die Arbeiten zur Modellierung von Röhrenzellen bei [Fischer (2008)] verwiesen.

Zellen können in eine Volumeneinheit platziert und somit die volumetrische Leistungsdichte erhöht werden. Dabei setzen die Fertigungstechnik sowie die Aufgabe einer gleichmäßigen Gaszuführung auf die steigende Anzahl an Einzelzellen praktische Grenzen.

2.4 Systemkonzepte

Ein Systemkonzept wird aus der Summe der Anforderungen an die zu entwickelnde Stromversorgungseinheit unter Berücksichtigung der Charakteristika des zu verwendenden SOFC-Stacks sowie des einzusetzenden Kraftstoffes entwickelt. Die Vielfalt der Einsatzgebiete, der Zell- und Stacktechnologien und die verwendeten Kraftstoffe überträgt sich auch auf die Anzahl der möglichen Systemkonzepte. Mit den nachfolgenden Beispielen soll daher lediglich die Variationsbreite veranschaulicht werden.

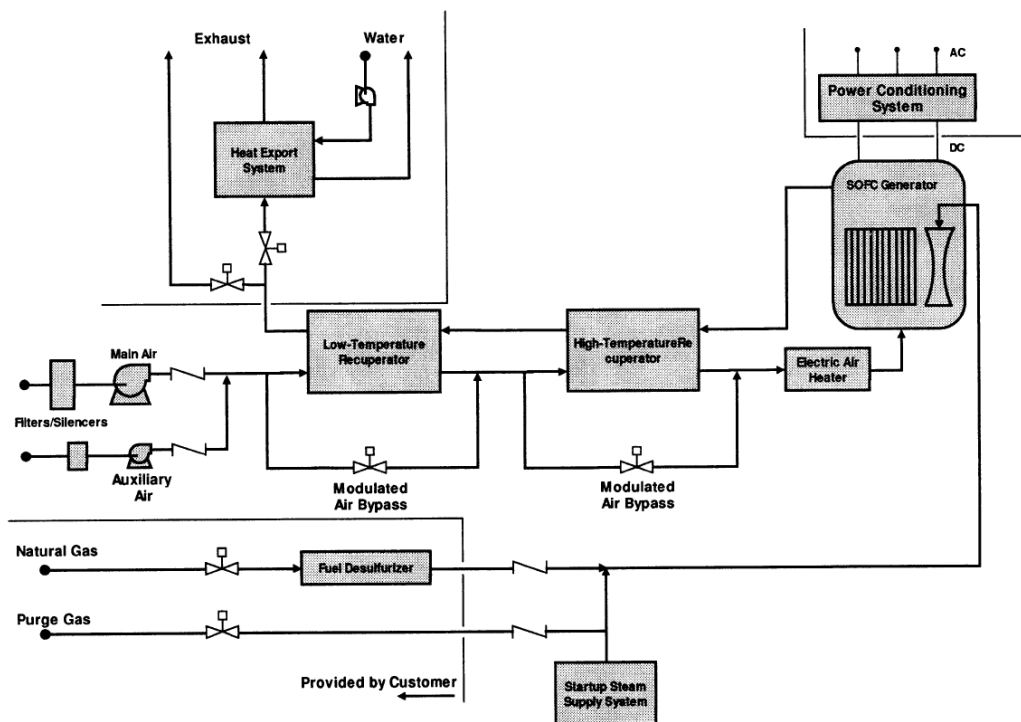


Abbildung 2.8: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild des Erdgas-SOFC-Systems von Siemens Westinghouse [George (2000)]

Ein stationäres SOFC-System zur Erzeugung von 100 kW_{el} Leistung aus Erdgas wurde von Westinghouse entwickelt und nach einer Firmenübernahme durch die Firma Siemens weitergeführt. Das Konzept beruhte auf tubularen, kathodengestützten Zellen, bei denen Elektrolyt und Anode mittels elektrochemischer Gasphasenabscheidung (EVD) aufgebracht wurden [George (2000)].

Dies und die Aufbringung der Interkonnektorstreifen mittels atmosphärischem Plasmaspritzen (APS) erwies sich als äußerst kostenintensiv.

Die Zellen wurden in senkrecht stehenden Zellbündeln zusammen mit thermisch in den Stack integrierten Reformerröhren angeordnet und mit Gasräumen für die Nachverbrennung, An- und Abfuhr der Prozessgase, die Rezirkulation, einem Abgaswärmetauscher und Strahlpumpen zur Anodenabgasrezirkulation mit jeweils nachgeschalteten Vorreformern umbaut. Eine zusammenfassende Beschreibung der SOFC-Zelle, des Zellbündels, der Brenngasaufbereitung und der Hilfskomponenten findet sich bei [Fischer (2008)], in der die thermomechanische Beanspruchung einer einzelnen SOFC-Zelle modelliert wurde. Abbildung 2.8 zeigt das vereinfachte Verfahrensfliessbild des Gesamtsystems. Einer der zentralen Systemvorteile des von Siemens entwickelten Gesamtkonzeptes besteht in der Rückführung von Anodenabgas über die Strahlpumpen und damit der Zuführung der Oxidationsmittel Wasser und Kohlendioxid zum Brenngas. Die Reformierung ist damit eine Kombination der Wasserdampf- und Trockenreformierung, auf die in Kapitel 4.2 näher eingegangen wird. Da die endotherme Reformierung in den SOFC-Stack integriert wurde, entziehen die Reformerröhren die bei der elektrochemischen Brenngasoxidation entstehende Abwärme und wandeln sie in zusätzliche chemische Energie für die Stromerzeugung. [Leithner u. Schlitzberger (2004)] bezeichnen dieses Prinzip als „chemische Wärmepumpe“.

Das Systemkonzept wurde von Siemens Ende der 1990-er Jahre bis zur Demonstration eines ersten Prototypen mit 36.000 Stunden störungsfreiem Betrieb ohne erkennbare Zelldegradation geführt. Ausgehend von diesen Erfolgen wurde eine druckaufgeladene SOFC mit 220 kW_{el} Leistung sowie die Koppelung mit einer Gasturbine zur Abwärmenutzung mit 75 kW_{el} Leistung mit dem Ziel einer Erhöhung des Systemwirkungsgrades auf bis zu 60 % getestet [Leeper (2003)]. Siemens beendete die weitere Entwicklung der SOFC-Technologie im Jahr 2008, u. a. wegen der hohen Herstellungskosten für die SOFC-Zellen.

Die Firma Delphi arbeitet an einer Bordstromversorgung von 5 kW_{el} für schwere Lkw auf Basis eines planaren Stackkonzeptes mit anodengestützten SOFC-Zellen und setzt als Kraftstoff Diesel ein. Die Rückführung von Anodenabgas als Reformierungsmittel war zunächst über den Weg der Kondensation des bei der elektrochemischen Oxidation entstehenden Wasserdampfes und anschließender erneuter Verdampfung zur Eingabe in einen Dieselreformer geplant, damit wird die Strahlpumpe des Siemenskonzeptes durch eine Verschaltung von Wärmetauschern ersetzt [Mukerjee u. a. (2003)]. Im Gegensatz zum Siemenskonzept sind hier nicht in erster Linie Gesamtwirkungsgrad und Lebensdauer marktrelevant, sondern weitere Parameter wie Zyklenfestigkeit, mechanische Stabilität unter Straßenverkehrsbedingungen (Schock und Vibration) bzw. eine kompakte möglichst Bauweise. Abbildung 2.9 zeigt ein Konzept mit elektrisch betriebener Recyclegaspumpe nach vorheriger Kühlung des Anoden-

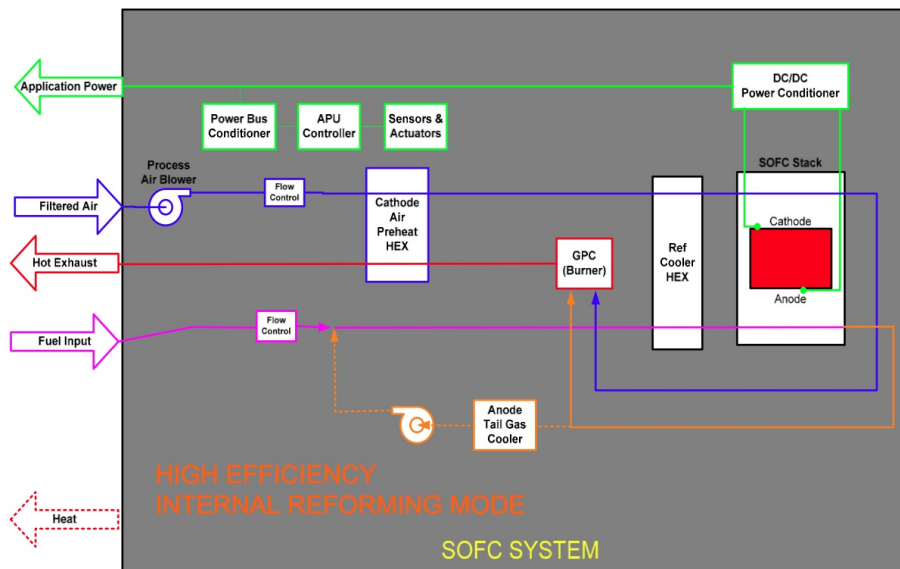


Abbildung 2.9: Vereinfachtes Verfahrensfließbild der Diesel-SOFC-APU von Delphi [Shaffer (2008)]

abgases als Option [Shaffer (2008)]. Zuletzt wurde ein 1,5-kW-System über 440 Stunden in einem schweren LkW getestet und dabei ein Systemwirkungsgrad von $\eta_{el} = 25\%$ nachgewiesen [Banna (2011)].

Eine vergleichbare Entwicklung zur Bordstromversorgung für schwere Lkw in Deutschland erfolgt unter der Leitung von ElringKlinger, wobei hier zunächst noch die Entwicklung der Systemkomponenten im Vordergrund steht [ElringKlinger (2012)].

Für μ -KWK-Geräte für Einfamilienhäuser im Leistungsbereich 1 bis 2 kW_{el} verfolgen die Unternehmen Hexis [Nerlich u. a. (2010)] und Vaillant [Heddrich (2010)] Konzepte mit partieller Oxidation von Erdgas, die sich aufgrund der Charakteristika der verwendeten Stacks deutlich voneinander unterscheiden.

Die australische Firma Ceramic Fuel Cells Ltd. verwendet für die gleiche Anwendung die Reformierung mit zuvor aus dem Anodenabgas kondensierten Prozesswasser, ähnlich dem Ansatz von Delphi für die Diesel-APU. Damit wurde für die Verstromung von Erdgas mit 60 % Wirkungsgrad ein Spitzenwert erreicht [Lohren (2011)].

Am CUTEC-Institut werden eine Reihe von Systemkonzepten verfolgt, aufbauend auf den Erkenntnissen, die bei den Arbeiten am hier beschriebenen SOFC-Demonstrator gewonnenen wurden [?, Dietrich u. a. (2010), Szepanski u. a. (2012)].

3 *Thermodynamische Beschreibung der SOFC*

3.1 Die reversible Zellspannung

Das elektrochemische Potenzial einer Brennstoffzelle ist als elektrische Spannung zwischen der Anode und der Kathode messbar. Es lässt sich mit den Gesetzen der Thermodynamik temperatur-, druck- und konzentrationsabhängig berechnen. Für den theoretischen Grenzfall der reversiblen, d. h. verlustfreien Energieumwandlung entspricht die aus diesem Potenzial gewinnbare elektrische Energie der Gibbs-Energie der chemischen Reaktion $\Delta_R G$. Die reversible Zellspannung U_{Rev} berechnet sich nach:

$$U_{Rev} = -\frac{\Delta_R G}{n_e F} \quad (3.1)$$

mit der Reaktionsladungszahl n_e ¹⁾ sowie der Faraday-Konstante F . Eine theoretische Herleitung der Gleichung 3.1 für eine Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle findet sich bei [Weber (2002)]. Die Gibbs-Energie einer chemischen Reaktion ist definiert als die Differenz zwischen der Änderung der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und dem Produkt aus Temperatur T und Entropieänderung ΔS während der Reaktion:

$$\Delta_R H = \sum \nu_i H_i \quad (3.2)$$

$$\Delta_R S = \sum \nu_i S_i \quad (3.3)$$

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta S \quad (3.4)$$

mit ν_i als den stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionspartner.

¹ Die Anzahl der Elektronen für die Oxidation von einem Mol Wasserstoff nach Gleichung 2.1 beträgt $n_e = 2$

3.1.1 Die reversible Zellspannung der Wasserstoffoxidation

Für die Oxidation von Wasserstoff mit Sauerstoff nach der Reaktionsgleichung 2.1 auf Seite 12 beträgt die Gibbs-Energie unter Standardbedingungen (Kennzeichnung “₀₀” für $T_0 = 298 \text{ K}$ und $p_0 = 1 \text{ bar}$)²⁾:

$$\begin{aligned} \Delta_R G_{00}(H_2 - \text{Oxidation}) = \\ -241,84 \frac{\text{kJ}}{\text{mol } H_2O_{(g)}} + 298,15 \text{ K} * 44,29 \frac{10^{-3} \text{ kJ}}{\text{K} * \text{mol } H_2O_{(g)}} \\ \Delta_R G_{00}(H_2 - \text{Oxidation}) = -228,63 \frac{\text{kJ}}{\text{mol } H_2O_{(g)}} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Durch Einsetzen der Freien Bildungsenergie von Wasser³⁾ in Gleichung 3.1 erhält man die reversible Zellspannung U_{0,Rev,H_2} für die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu (gasförmigem) Wasser:

$$U_{00,Rev,H_2} = -\frac{-228,63 \text{ kJ/mol}}{2 * 96.485,3 \text{ C/mol}} = 1,185 \text{ V} \quad (3.6)$$

Für den maximal möglichen, reversiblen Wirkungsgrad einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle entsprechend der Gleichung 1.1 ergibt sich:

$$\eta_{Rev} = \frac{\text{Gibbs - Energie}}{\text{Reaktionsenthalpie}} = \frac{\Delta_R G}{\Delta_R H} \quad (3.7)$$

Zum Vergleich mit anderen Kraftmaschinen bezieht man die gewonnene Arbeit zumeist auf den Heizwert des Brennstoffes ($H_{i,H_2} = 241,84 \text{ kJ/mol}$) und erhält für eine reversible Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle unter Normbedingungen:

$$\eta_{00,Rev,H_2} = \frac{\Delta_R G_{00}}{H_{i,H_2}} = \frac{228,64 \text{ kJ/mol}}{241,84 \text{ kJ/mol}} = 0,945 \quad (3.8)$$

Die Gibbs-Energie und damit die reversible Zellspannung sind von der Betriebstemperatur abhängig, die Berechnung erfolgt durch die partielle Ableitung von Gleichung 3.1 nach der Temperatur bei konstantem Druck:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{n_e F} \left(\frac{\partial \Delta_R G}{\partial T} \right)_p \quad (3.9)$$

²⁾ Die Stoffdaten der Reaktionspartner sind entsprechenden Stoffdatensammlungen, z. B. [Barin (1989)] zu entnehmen.

³⁾ Für die Oxidation von Wasserstoff mit Sauerstoff entspricht die Gibbs-Energie der Reaktion der Freien Bildungsenergie von Wasser, da die Edukte als Elemente vorliegen: $\Delta_R G(H_2 - \text{Oxidation}) = \Delta G_f(H_2O_{(g)})$.

Die Integration von Gleichung 3.9 ergibt:

$$U_{Rev}(T) = U_{0,Rev}(T_0) + \frac{1}{n_e F} \int \Delta_R S dT \quad (3.10)$$

In Abbildung 3.1 die die Temperaturabhängigkeit der Gibbs-Energie und der Reaktionsenthalpie der Wasserstoffoxidation⁴⁾ dargestellt. Der Quotient aus beiden Werten ergibt den theoretischen Wirkungsgrad η_{Rev,H_2} .

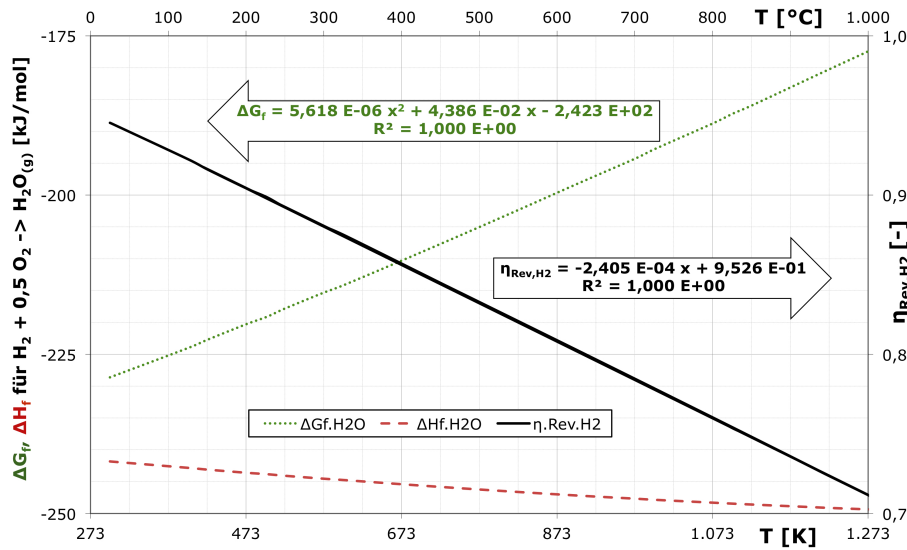


Abbildung 3.1: Gibbs-Energie, Bildungsenthalpie und theoretischer Brennstoffzellenwirkungsgrad für die Oxidation von Wasserstoff (Stoffwerte aus [Barin (1989)])

Der Temperatureinfluss auf die thermodynamischen Kenngrößen der Wasserstoffoxidation aus Abbildung 3.1 und der daraus resultierende maximale theoretische Wirkungsgrad einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle wird in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Mit zunehmender Temperatur schwindet der theoretische Wirkungsgradvorteil der Brennstoffzelle im Vergleich zum Carnot-Wirkungsgrad⁵⁾ einer idealen

⁴ In der Thermodynamik wird der theoretische Wirkungsgrad zumeist auf die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ der chemischen Reaktion (Wasserstoffoxidation nach Gleichung 2.1) bei Reaktionstemperatur bezogen. Reaktionsenthalpien sind allerdings temperaturabhängig (Bildungsenthalpie $\Delta H_{f, H_2O}$ in Abbildung 3.1), die Veränderung des Bezugswertes führt mit zunehmender Temperatur zu leichten Abweichungen gegenüber dem Bezug auf den Heizwert H_i bei 25 °C. Polynome mit bis zu 7 Konstanten zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Bildungsenthalpien wichtiger Reinstoffe finden sich u. a. in [NIST (2011)], die vereinfachte Regressionsgleichung in Abbildung 3.1 beruht auf den Angaben für die Gibbs-Bildungsenergie von Wasser aus [Barin (1989)].

⁵ Der Carnot-Kreisprozess ist ein rein theoretischer Prozess für die optimale Umwandlung von Wärme (z. B. aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe oder Biomasse) in mechani-

3 Thermodynamische Beschreibung der SOFC

Temperatur [°C]	$\Delta G_{f,H_2O(g)}$ [kJ/mol]	$\Delta H_{f,H_2O(g)}$ [kJ/mol]	η_{Rev,H_2} [%]	$U_{0,Rev}$ [V]
25	-228,62	-241,83	94,54	1,185
500	-205,04	-246,19	83,28	1,063
600	-199,72	-246,94	80,88	1,035
700	-194,30	-247,63	78,46	1,007
800	-188,77	-248,26	76,04	0,978
850	-185,96	-248,55	74,82	0,964
900	-183,12	-248,82	73,59	0,949

Tabelle 3.1: Thermodynamische und elektrochemische Größen für die Oxidation von Wasserstoff (Stoffwerte [Barin (1989)], interpoliert)

Wärmekraftmaschine nach Gleichung 3.11 (vergl. Abbildung 3.2 auf Seite 41 bei vergleichbarem Verhältnis zwischen Umgebungstemperatur T_U und Betriebstemperatur T).

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_U}{T} \quad (3.11)$$

Die Niedertemperatur-SOFC (LT-SOFC) mit einer Arbeitstemperatur zwischen 500 und 600 °C [Rietveld (2010)] besitzt gegenüber der typischen SOFC-Betriebstemperatur von 850 °C einen theoretischen Wirkungsgradvorteil von 4,5 bis 9 Prozentpunkten (Kurve η_{Rev,H_2} in Abbildung 3.1). Zur praktischen Nutzung dieses theoretischen Wirkungsgradvorteiles werden Elektrolyt- sowie Elektrodenmaterialien mit einer ausreichenden Sauerstoffionenleitfähigkeit bzw. katalytischen Aktivität bei geringeren Temperaturen gesucht (vergleiche Kapitel 2.2.1 und 2.2.3).

Die Differenz aus Gibbs-Energie und Reaktionsenthalpie wird bei der elektrochemischen Umsetzung als Reaktionswärme frei, unabhängig von und zusätzlich zu allen nachfolgend beschriebenen Wirkungsgradverlusten. In stationären Großanlagen kann ein Teil dieser Wärme in Abgas- und Dampfturbinen zusätzlich in Strom umgewandelt⁶ bzw. für die interne Reformierung verwendet werden [Leithner (2003)].

sche Arbeit (bzw. daraus mittels Generatoren nahezu verlustfrei in elektrische Energie umgewandelt), benannt nach dem französischen Physiker und Ingenieur Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832).

⁶ Das Brennstoffzelle-Gasturbine-Hybrid-Konzept mit dem Ziel eines elektrischen Wirkungsgrades von $\eta_{el} = 75\%$ wurde bereits in den 1990-er Jahren verfolgt [IGTI (1999)]. Das erste Demonstrationsprojekt wurde in den Jahren 2000 bis 2002 mit einem 180-kW_{el}-SOFC-Stack mit tubularen SOFC-Zellen von Siemens-Westinghouse bei Normaldruck und einer (überdimensionierten) 70-kW_{el}-Gasturbine durchgeführt [Samuelson (2002)]. Es wurden ein elektrischer Wirkungsgrad von $\eta_{el} \approx 53\%$ erreicht und für zukünftige kleinere Hybridsysteme 60 % bzw. für größere Anlagen 70 % prognostiziert.

3.1.2 Die reversible Zellspannung der Oxidation verschiedener Brennstoffe

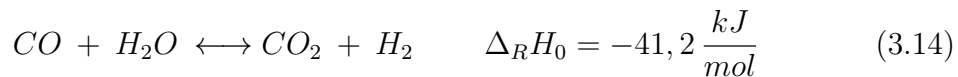
Gleichung 3.1 auf Seite 35 für die reversible Zellspannung kann auf beliebige elektrochemische Reaktionen angewendet und somit das Wirkungsgradpotenzial der Verstromung unterschiedlicher Brennstoffe berechnet werden. Für eine Brennstoffzelle mit sauerstoffionenleitendem Elektrolyten kommen die Verbrennungsreaktionen fossiler Kraftstoffe in Frage, falls die Zufuhr zur Anode unter Reaktionsbedingungen gelingt und die elektrochemische Oxidation durch einen entsprechenden Katalysator ermöglicht wird. Nickelanoden ermöglichen z. B. neben der Verstromung von Wasserstoff auch die Verstromung von Kohlenmonoxid. Die Teilreaktionen an Anode und Kathode wurden bereits in Kapitel 2.1 dargestellt (Gleichungen 2.4 und 2.5 auf Seite 12). Unter Standardbedingungen beträgt die maximal gewinnbare Energie aus der Oxidation von einem Mol Kohlenmonoxid:

$$\begin{aligned}\Delta_R G_{00}(CO - Oxidation) &= \\ &= -282,964 \frac{kJ}{mol CO_2} + 298,15 K * 86,46 \frac{10^{-3} kJ}{K * mol CO_2} \\ \Delta_R G_{00}(CO - Oxidation) &= -257,18 \frac{kJ}{mol CO_2}\end{aligned}\quad (3.12)$$

und für die reversible Zellspannung unter Standardbedingungen analog zur Gleichung 3.6:

$$U_{00,Rev,CO} = -\frac{-257,18 \frac{kJ}{mol}}{2 * 96485.34 \frac{C}{mol}} = 1,333 V \quad (3.13)$$

Bei gleichzeitiger Verstromung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid bildet sich ein konzentrationsabhängiges Mischpotenzial aus den Zellspannungen von Gleichung 3.6 ($U_{00,Rev,H_2} = 1,185 V$) und 3.13 ($U_{00,Rev,CO} = 1,333 V$). Zusätzlich wird die Konzentration eines Gasgemisches mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid durch das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) überlagert:

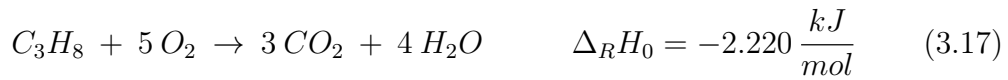
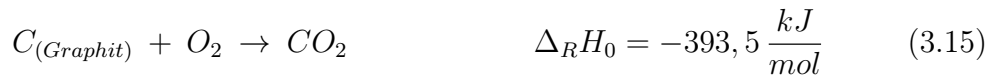


Da in der SOFC bei geschlossenem Stromkreislauf ständig Wasser aus Wasserstoff gebildet wird (entsprechend der Reaktionsgleichung 2.1) und damit die Anodengaszusammensetzung im Betrieb stetig in Richtung Wasser und Kohlenmonoxid verschoben wird, bewirkt die Shiftreaktion eine Gegenreaktion in Richtung Kohlendioxid und Wasserstoff zur Gewährleistung des thermodynamischen Gleichgewichtes und somit eine Weiterleitung des über den Elektrolyten aufgenommenen Sauerstoffs vom Wasser an das Kohlenmonoxid.

3 Thermodynamische Beschreibung der SOFC

Eine Unterteilung in die einzelnen Anteile der elektrochemischen Oxidation von Wasserstoff und von Kohlenmonoxid ist bei der gleichzeitigen Verstromung nicht möglich. Man behilft sich mit der Annahme einer der elektrochemischen Umwandlung von Wasserstoff vorgelagerten Shiftreaktion von Kohlenmonoxid.

Ein wesentliches Ziel der SOFC-Forschung ist es, das hohe Wirkungsgradpotenzial der Verstromung von Kohlenwasserstoffen bzw. sogar festem Kohlenstoff zu nutzen. Die Reaktionsgleichungen für Graphit, Methan, Propan sowie einen allgemeinen Kohlenwasserstoff⁷⁾ lauten:



Die Gibbs-Energie der Oxidation dieser Brennstoffe und damit ihr maximaler elektrisch nutzbarer Anteil $\eta_{theor,BZ}$ sind in Abbildung 3.2 dargestellt, mit

$$\eta_{theor,BZ} = \frac{\Delta_R G}{H_S} \quad (3.19)$$

Wird die Gibbs-Energie auf den Brennwert H_S des jeweiligen Brennstoffes bezogen, erhält man einen mit dem Carnot-Wirkungsgrad aus Gleichung 3.11 vergleichbaren theoretischen Brennstoffzellenwirkungsgrad⁸⁾. Der Carnot-Wirkungsgrad als theoretischer Maximalwert idealer Wärmekraftmaschinen ist zum Vergleich für zwei Bezugstemperaturen T_U angegeben.

Die Gibbs-Energie der Oxidation (Abbildung 3.2 links) nimmt in der Reihenfolge Propan > Methan > Kohlenstoff > Wasserstoff/Kohlenmonoxid ab und der theoretisch mögliche Brennstoffzellenwirkungsgrad steigt in umgekehrter

⁷⁾ Molare Brennwerte wurden entnommen für Graphit aus [Cerbe u. Hoffmann (1987)] sowie für Methan und Propan aus [Cerbe (1988)].

⁸⁾ Eine detaillierte Abhandlung über die Verwendung des Brennwertes H_S anstelle des in der Brennstofftechnik zumeist üblichen Heizwertes H_i findet sich in [Bossel (2003)]. Für den Vergleich mit Wärmekraftmaschinen ist der Bezug auf den Brennwert sinnvoll. Der theoretische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle $\eta_{theor,BZ}$ ist damit zahlenmäßig kleiner als der reversible Wirkungsgrad η_{Rev} aus der Tabelle 3.1 auf Basis der temperaturabhängigen (!) Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$.

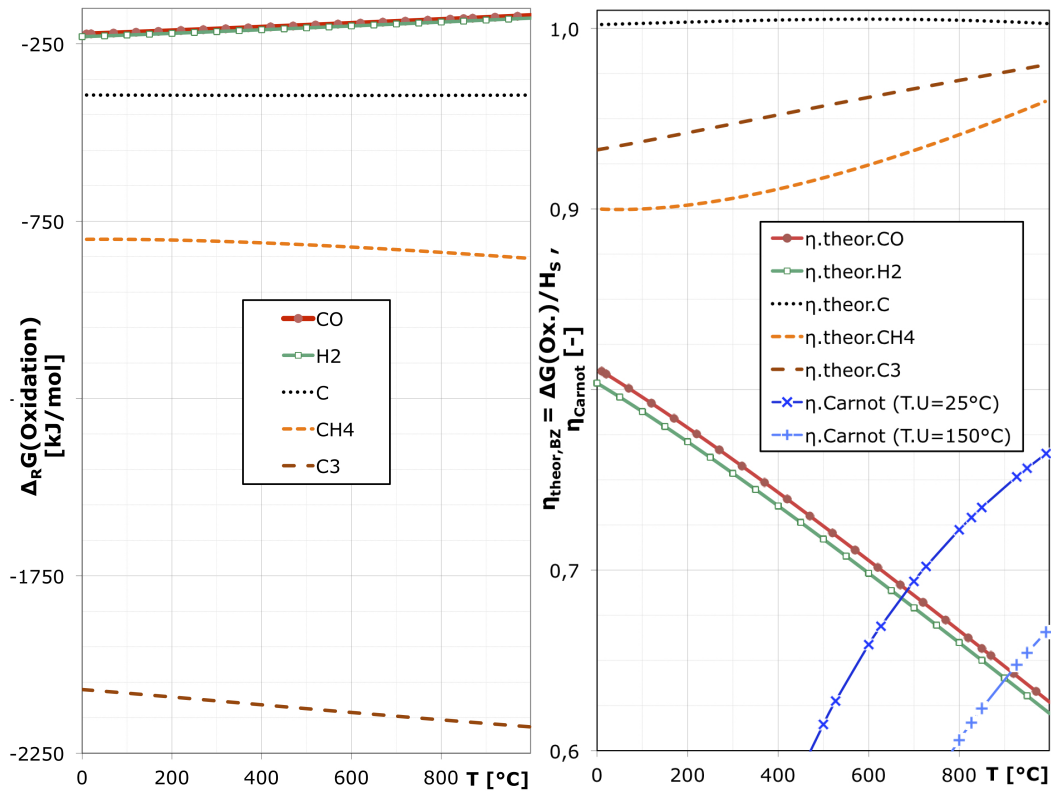


Abbildung 3.2: Gibbs-Energie (links) und theoretischer Brennstoffzellenwirkungsgrad (rechts im Vergleich zum Carnot-Wirkungsgrad) für die Oxidation von Kohlenstoff (C), Methan, Propan, Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Simulation mit Aspen Plus®

Reihenfolge. Für höhere Kohlenwasserstoffe ist die Temperaturabhängigkeit der Gibbs-Energie der Oxidation weniger stark ausgeprägt als für Wasserstoff und der theoretische Wirkungsgrad der Verstromung liegt bei 90 bis 100 %. Bei der Oxidation reinen Kohlenstoffs liegt der theoretische elektrische Wirkungsgrad oberhalb von 100 %, da die Entropieproduktion der Reaktion negativ (vergl. Gleichung 3.4) ist. In diesem Fall benötigt eine isotherme Verstromung zusätzliche Energie aus der Umgebung.

Die starke Temperaturabhängigkeit des theoretischen Wirkungsgrades der Verstromung von Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff ist für den Vergleich zwischen dem Wirkungsgrad einer SOFC und dem Carnot-Wirkungsgrad zu beachten. Einen theoretischen Wirkungsgradvorteil hat die Verstromung von Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff in der Brennstoffzelle gegenüber dem Carnot-Wirkungsgrad bei Betriebstemperaturen unterhalb von 700 $^{\circ}\text{C}$ bzw. 900 $^{\circ}\text{C}$ je nach Basistemperatur des Carnot-Kreisprozesses ($T_U = 25$ bzw. 150 $^{\circ}\text{C}$).

Für ein Synthesegas aus 3 Mol Kohlenmonoxid und 4 Mol Wasserstoff (stöchiometrisches Reaktionsprodukt der partiellen Oxidation von Propan, sie-

he Gleichung 4.10 im Abschnitt 4.2.1.3) liegt der theoretische Brennstoffzellen-Wirkungsgrad der isothermen Verstromung bei 850°C bezogen auf den Brennwert H_S von Propan bei $\eta_{\text{theor},BZ} = 65,3\%$ im Vergleich zum Carnot-Wirkungsgrad von $\eta_{\text{Carnot}}(T_U = 150^\circ\text{C}) = 62,3\%$.

3.1.3 Einfluss der Brenngaskonzentration auf den theoretischen Wirkungsgrad

Die reversible elektrische Arbeit einer Brennstoffzelle hängt von der Potentialdifferenz U zwischen Anode und Kathode im chemischen Gleichgewicht sowie der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen n_e ab (vergleiche Gleichung 3.1):

$$W_{el,rev} = \Delta_R G = n_e F * U_{rev} \quad (3.20)$$

Die Gibbs-Energie einer Reaktion lässt sich über das chemische Potenzial μ aller beteiligten Komponenten i berechnen:

$$\Delta_R G = \sum \nu_i \mu_i \quad (3.21)$$

Das chemische Potenzial μ_i ergibt sich aus dem chemischen Potenzial im Normzustand und einem Aktivitätsterm:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R_m T \ln a_i \quad (3.22)$$

Mit den stöchiometrischen Koeffizienten einer Reaktion lässt sich die Gleichung 3.21 auflösen:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + R_m T \ln \prod a_i^{\nu_i} \quad (3.23)$$

Gleichung 3.20 kann in Gleichung 3.23 eingesetzt und durch den Quotienten $n_e F$ dividiert werden. Man erhält die Nernst-Gleichung für die theoretische Zellspannung (Nernst-Spannung⁹) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Aktivitätskoeffizienten der Reaktionspartner:

$$U_{Rev} = U_{Nernst} = U_{0,Rev} + \frac{R_m T}{n_e F} \ln \prod a_i^{\nu_i} \quad (3.24)$$

⁹ Die Nernst-Spannung wird auch offene Zellspannung U_{OCV} genannt. OCV – Open circuit voltage, englisch für Spannung bei unterbrochenem Stromkreis, im Leerlauf, „offene Zellspannung“. Im Leerlauf fließt über den äußeren Stromkreis der Zelle kein Strom, und an den beiden Elektroden liegt die maximale Zellspannung an. Voraussetzung dafür ist, dass der Elektrolyt gasdicht ist und keine Mischleitung (gleichzeitige ionische und elektrische Leitung) auftritt.

Die Differenz der chemischen Potenziale auf beiden Seiten eines sauerstoffleitenden Elektrolyten ist die elektrochemische Potenzialdifferenz der Brennstoffzelle. Die Aktivität des Sauerstoffs kann für ideale Gase durch den Sauerstoffpartialdruck ersetzt werden. Der Partialdruck des Sauerstoffs ist auf der Kathodenseite durch den Systemdruck sowie die Zusammensetzung des Oxidationsmittels (Luft oder reiner Sauerstoff) vorgegeben. Für Luft unter Normaldruck beträgt der Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2, Ka} = 0,2095$ bar. Da in Brennstoffzellen aus thermischen Gründen zumeist mit erheblichem Luftüberschuss gearbeitet wird, reduziert sich der kathodenseitige Sauerstoffpartialdruck im Prozessverlauf nur geringfügig.

Im Falle der Wasserstoffoxidation nach Gleichung 2.1¹⁰⁾ kann man im Gleichgewicht den anodenseitigen Sauerstoffpartialdruck durch das Verhältnis der Partialdrücke der Reaktionspartner Wasserstoff und Wasser ersetzen und erhält für die Nernst-Gleichung:

$$U_{Nernst, H_2} = U_{0, Rev, H_2} + \frac{R_m T}{2 F} \ln \left(\frac{p_{H_2, An} * p_{O_2, Ka}^{0,5}}{p_{H_2 O, An}} \right) \quad (3.25)$$

Abbildung 3.3 zeigt den Einfluss des Partialdruckverhältnisses Wasserstoff zu Wasser (Parameter der x-Achse) sowie der Temperatur auf die Nernst-Spannung bei der Oxidation mit Luft (mit der reversiblen Zellspannung U_{0, Rev, H_2} entsprechend Gleichung 3.1 aus der Tabelle 3.1 auf Seite 38).

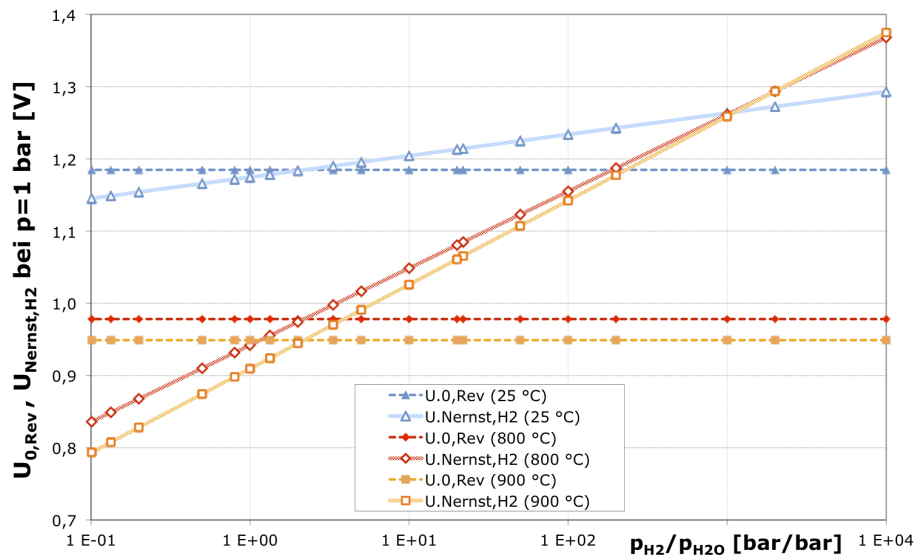


Abbildung 3.3: Nernst-Spannung einer Wasserstoff-Luft-Brennstoffzelle bei Normaldruck

¹⁰ Eine ausführliche Herleitung der theoretischen Zellspannung einer Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle mit sauerstoffleitendem Elektrolyt findet sich in [Weber (2002)].

3 Thermodynamische Beschreibung der SOFC

Je geringer das anodenseitige Partialdruckverhältnis zwischen Wasserstoff und Wasser ist, etwa durch den fortschreitenden Umsatz in einer SOFC, desto geringer ist die verbleibende Nernst-Spannung. Für eine Wasserstoff-Luft-SOFC bei einer Betriebstemperatur von $T = 850\text{ °C}$ lautet die Nernst-Gleichung:

$$U_{Nernst, H_2}(850\text{ °C}) = 0,9637\text{ V} + 0,04839 * \ln \left(0,4583 \frac{p_{H_2,An}}{p_{H_2O,An}} \right) \quad (3.26)$$

Bei hohem Brenngasanteil (Wasserstoff) im Vergleich zum Verbrennungsprodukt (Wasser) liefert der Konzentrationsterm der Nernst-Gleichung einen positiven Betrag, die messbare Leerlaufspannung steigt über den Wert der reversiblen Zellspannung $U_{0,Rev}$ hinaus an. Oberhalb eines Partialdruckverhältnisses von $H_2/H_2O > 215$ (Wasseranteil von $x_{H_2O} < 0,46\%$ in Wasserstoff) erhöht sich die offene Zellspannung über $U_{00,Rev,H_2} = 1,185\text{ V}$ (Gleichung 3.6 auf Seite 36, reversible Zellspannung unter Normbedingungen) hinaus. Dieser Effekt wird am CUTECH-Prüfstand experimentell nachgewiesen, wenn die Leerlaufspannung von Brennstoffzellen mit sehr reinen Brenngasen beaufschlagt wird und zum Teil $U_{Zelle} > 1,2\text{ V}$ erreicht.

Für die gleichzeitige Verstromung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff lautet die Nernst-Gleichung (analog zu Gleichung 3.25):

$$U_{Nernst} = U_{0,Rev} - \frac{R_m T}{n_e F} \ln \left(\frac{(p_{H_2,An} + p_{CO,An}) * p_{O_2,Ka}^{0,5}}{p_{H_2O,An} + p_{CO_2,An}} \right) \quad (3.27)$$

Die anodenseitigen Partialdrücke entsprechen dabei nicht den vorgegebenen Einsatzkonzentrationen, das Gleichgewicht der Shiftreaktion (Gleichung 3.14) unter den gegebenen Betriebsbedingungen ist zu berücksichtigen. Für $U_{0,Rev}$ kann vereinfachend das Standardpotenzial von Wasserstoff U_{0,Rev,H_2} nach Gleichung 3.25 eingesetzt werden.

3.1.4 Druckeinfluss auf die reversible Zellspannung der Wasserstoffoxidation

Die Erhöhung des Systemdrucks erhöht die Nernst-Spannung durch den kathodenseitigen Sauerstoffpartialdruck entsprechend der Gleichung 3.25, während das anodenseitige Partialdruckverhältnis von H_2/H_2O unverändert bleibt.

Abbildung 3.4 zeigt die Wirkung des Systemdrucks auf die Nernst-Spannung. Eine Steigerung des Systemdrucks von einem auf drei bar erhöht die Nernst-Spannung einer Wasserstoff-Luft-Brennstoffzelle um $\Delta U_{OCV} = 70\text{ mV}$ (5,9% verglichen mit $U_{0,Rev}$), die Erhöhung auf 10 bar um weitere 78 mV.

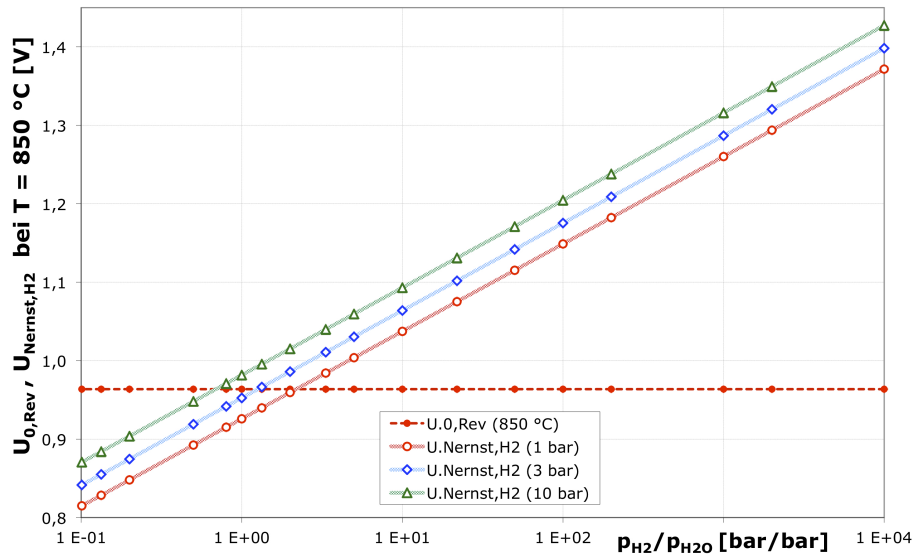


Abbildung 3.4: Druckeinfluss auf die Nernst-Spannung einer Wasserstoff-Luft-Brennstoffzelle bei 850 °C

Der Vorteil einer größeren reversiblen Zellspannung muss die in der Praxis mit der Druckerhöhung verbundenen Nachteile (Kompressorleistung, Druckkapselung) überkompensieren, dies wird bei Großanlagen ($P_{el} > 1 \text{ MW}$) verfolgt. In der Kombination einer druckaufgeladenen SOFC mit einer Gasturbine können nach [Willich u. a. (2011)] Vorteile für den Gesamtwirkungsgrad erzielt werden, die über den Unterschied in der Leerlaufspannung hinausgehen, z. B. ein geringerer innerer Zellwiderstand unter Last (für anodengestützte Zellen), eine höhere Zellspannung bei gleicher Stromdichte und die Zuführung komprimierter Anodenabgase zur Gasturbine. Bei planaren SOFC-Stacks geringer Leistung würde sich mit der Druckaufladung u. a. das Problem der dauerhaften Gasabdichtung weiter verschärfen.

3.2 Stromfluss durch die Brennstoffzelle

Mit dem Schließen des äußeren Stromkreises um die Brennstoffzelle fließt ein Strom zum Ladungsausgleich für den elektrochemischen Stoffumsatz beider Halbzellenreaktionen. Der Stoffumsatz in der Brennstoffzelle lässt sich mit der Leistungsabnahme des Verbrauchers steuern. Es können nur so viele Elektronen (multipliziert mit der Reaktionsladungszahl n_e) über den äußeren Stromkreis fließen, wie Sauerstoffionen durch den Elektrolyten.

3.2.1 Stoffumsatz in der Brennstoffzelle

Die lineare Abhängigkeit zwischen dem Stoffumsatz und der Stromstärke einer Brennstoffzelle ergibt folgende Werte für den umgesetzten Stoffstrom von Wasserstoff bzw. Sauerstoff bei einem Stromfluss von einem Ampere:

$$\dot{n}_{H_2}(1,0 A) = \frac{I}{\nu_e F} = \frac{1,0 A}{2} \frac{3.600 \frac{s}{h}}{96.487 C} = 0,01866 \frac{mol H_2}{h} \quad (3.28)$$

$$\dot{V}_{H_2}(1,0 A) = 418,4 \frac{ml_N H_2}{h} = 6,974 \frac{ml_N H_2}{min} \quad (3.29)$$

$$\dot{m}_{H_2}(1,0 A) = 37,61 \frac{mg H_2}{h} \quad (3.30)$$

$$\dot{n}_{O_2}(1,0 A) = 9,328 \frac{mmol O_2}{h} \quad (3.31)$$

$$\dot{V}_{O_2}(1,0 A) = 208,8 \frac{ml_N O_2}{h} = 3,4807 \frac{ml_N O_2}{min} \quad (3.32)$$

$$\dot{m}_{O_2}(1,0 A) = 0,2985 \frac{g O_2}{h} \quad (3.33)$$

In der SOFC wird zusätzlich zum stöchiometrischen Sauerstoffbedarf zumeist ein kathodenseitiger Luftüberschuss zur Abfuhr der Reaktionswärme benötigt, der je nach Stackkonfiguration und Stoffumsatz zwischen $\lambda = 2$ und $\lambda = 20$ liegen kann. Damit liegt der Sauerstoffumsatz deutlich unter dem Sauerstoffangebot.

3.2.2 Verringerung der Nernst-Spannung durch Stoffumsatz in der SOFC

Da in der SOFC auf der Anodenseite kontinuierlich Wasserstoff verbraucht und dabei Reaktionswasser gebildet wird, verringert sich das anodenseitige Partialdruckverhältnis von H_2/H_2O mit zunehmender Brenngasausnutzung FU^{11} , entsprechend der Gleichung:

$$FU = \frac{\text{umgesetzte Brenngasmenge}}{\text{zugeführte Brenngasmenge}} \quad (3.34)$$

und damit die verbleibende Nernst-Spannung für die Verstromung weiteren Wasserstoffs (Gleichung 3.25). Die anodenseitige Konzentrationsänderung führt daher zu einer natürlichen Begrenzung der Brenngasausnutzung.

¹¹ FU – fuel utilization, engl. für Brennstoffausnutzung.

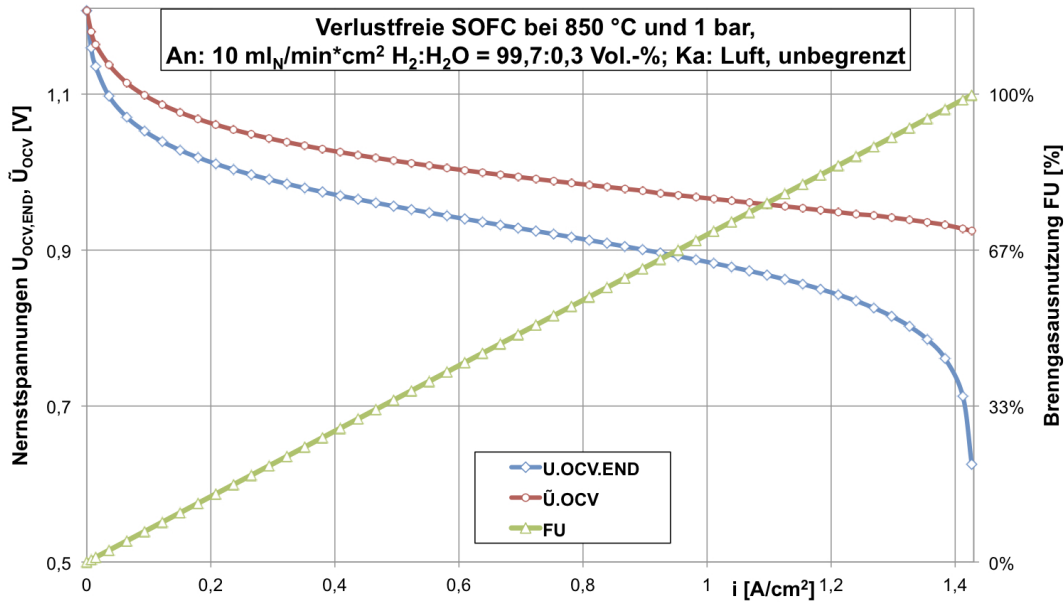


Abbildung 3.5: Mittlere Nernst-Spannung einer reversiblen Wasserstoff-Luft-SOFC-Brennstoffzelle sowie verbleibende Nernst-Spannung am Anodenausgang

Zur Veranschaulichung dieses Konzentrationseinflusses zeigt Abbildung 3.5 für eine theoretische, verlustfreie SOFC-Brennstoffzelle die Nernst-Spannung bis zur vollständigen Verstromung des eingesetzten Wasserstoffes von $\dot{V}_{BG/A} = 10 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$ ($U_{OCV,END}$, $i_{max} = 1,43 \text{ A/cm}^2$ bei $FU = 1$). Die Stromdichte verhält sich proportional zum flächenspezifischen Brenngasverbrauch, d. h. bei einer Verstromung von $\dot{V}_{BG/A} = 7 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$ Brenngas beträgt die Stromdichte $i = 1 \text{ A/cm}^2$ (entsprechend der Gleichung 3.28)¹².

Der Konzentrationsterm der Nernst-Gleichung (Gleichung 3.26) führt mit steigender Stromstärke und Brenngasausnutzung zu einem Einlaufverhalten für die verbleibende Nernst-Spannung bis ca. $U_{OCV,END} \approx 1 \text{ V}$ ($i \approx 0,2 \text{ A/cm}^2$, $H_2/H_2O \approx 5$, $FU \approx 15\%$), zu einer weitgehend linearen Abnahme bis auf $U_{OCV,END} \approx 0,85 \text{ V}$ ($H_2/H_2O \approx 0,25$, $FU \approx 80\%$) und zu einem immer steiler werdenden Abfall unterhalb von $U_{OCV,END} < 0,75 \text{ V}$ ($i \approx 1,2 \text{ A/cm}^2$, $H_2/H_2O \approx 0,028$, $FU > 97\%$). Diese Spannungsverteilung kann als lokale Spannungsdifferenz über der Weglänge des Brenngases in einer SOFC-Zelle interpretiert werden mit entsprechender Verteilung der Materialbeanspruchung. Da diese Spannungsabnahme innerhalb einer Zelle stattfindet und sich die Spannung über Querströme ausgleicht, ist die nutzbare elektromotorische Kraft ei-

¹² Die Auftragung der Zellspannung über der Stromdichte ist ein wesentliches Werkzeug zur Beschreibung des Brennstoffzellenverhaltens. Sie wird umgangssprachlich Strom-Spannungs-Kennlinie (obwohl es richtiger Spannungs-Stromdichte-Kennlinie heißen sollte) oder auch U-i-Kennlinie genannt.

3 Thermodynamische Beschreibung der SOFC

ner stromführenden Brennstoffzelle eine mittlere Nernst-Spannung \tilde{U}_{OCV} , zu ermitteln durch Integration vom stromlosen Zustand bis zur jeweils betrachteten Stromdichte i_{END} :

$$\tilde{U}_{OCV}(I) = \frac{1}{I} \int_{i=0}^{i_{END}} U_{OCV} di \quad (3.35)$$

Die mittlere Nernst-Spannung einer verlustfreien SOFC sinkt auch bei hoher Brenngasausnutzung nicht unter $\tilde{U}_{OCV} = 0,9 V$ (Abbildung 3.5), liegt aber deutlich unter der Nernst-Spannung des Eingangsgemisches ($U_{Nernst}(850^\circ C) = 1,207 V$ für $H_2/H_2O = 99,7/0,3$, Gleichung 3.26). Die gewinnbare elektrische Leistung berechnet sich aus der Fläche unterhalb der $U_{OCV,END}$ -Kurve in Abbildung 3.5 bzw. aus dem Produkt aus mittlerer Nernst-Spannung $\tilde{U}_{OCV}(I)$ und der Stromstärke

$$P_{el} = \tilde{U}_{OCV} * I = \int_{i=0}^{i_{max}} U_{OCV} di \quad (3.36)$$

Die maximale Wirkungsgrad einer SOFC ist gegenüber dem reversiblen Wirkungsgrad η_{Rev} (Gleichung 3.8) der allgemeinen Wasserstoff-Luft-Brennstoffzelle stets um einen konzentrationsbedingten Wirkungsgradverlust $\eta_{\Delta U_{OCV}}$ verringert, bedingt durch Verringerung des anodenseitigen Partialdruckverhältnisses H_2/H_2O und daraus folgender Nernst-Spannungsabnahme:

$$\eta_{\Delta U_{OCV}} = \frac{\tilde{U}_{OCV}}{U_{OCV}^0} \quad (3.37)$$

Für den in Abbildung 3.5 dargestellten Fall einer idealen, mit Wasserstoff und Luft betriebenen SOFC ergibt sich eine mittlere Nernst-Spannung im Endpunkt von $\tilde{U}_{OCV}(i_{max}) = 0,922 V$ und damit eine maximale spezifische elektrische Zelleistung von $P_{el} = 1,32 W/cm^2$ anstatt der aus der Nernst-Spannung des Eingangsgases zu erwartenden Leistung von $P_{el} = 1,38 W/cm^2$ bei einem zugeführten Heizwert des Wasserstoffs von $H_{i,H_2} = 1,79 W/cm^2$.

3.2.3 Einfluss der Brenngasausnutzung auf den Wirkungsgrad der verlustfreien SOFC

Abbildung 3.6 zeigt den resultierenden elektrischen Wirkungsgrad einer verlustfreien SOFC-Brennstoffzelle bei $850^\circ C$ in Abhängigkeit von der Stromdichte mit dem Haupteinflussfaktor FU. Er ergibt sich als Produkt aus reversiblen Wirkungsgrad η_{Rev} (vergleiche Tabelle 3.1), konzentrationsbedingter Nernst-Spannungsabnahme $\eta_{\Delta U_{OCV}}$ (Gleichung 3.37) und Brenngasausnutzung FU (Gleichung 3.34) als

$$\eta_{SOFC,ideal} = \eta_{Rev} * \eta_{\Delta U_{OCV}} * FU = 0,748 * 0,957 * 1 = 0,716 \quad (3.38)$$

bei vollständigem Brenngasumsatz.

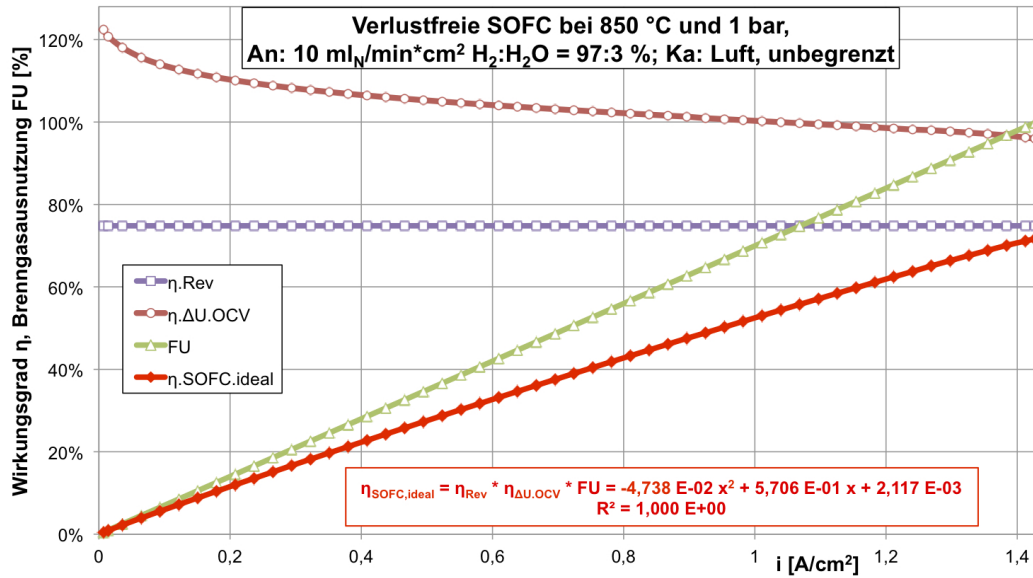


Abbildung 3.6: Theoretischer Wirkungsgrad der Wasserstoff-Luft-SOFC in Abhängigkeit von der Brenngasausnutzung

Für einen theoretischen Wirkungsgrad von 70 % wäre eine Brenngasausnutzung von $FU > 93,7\%$ erforderlich, für $\eta_{SOFC,ideal} = 60\%$ mindestens $FU = 78,8\%$ und für $\eta_{SOFC,ideal} = 50\%$ $FU = 65,2\%$. Die in den Kapiteln 4.3 und 4.3.5 dargelegten experimentellen Ergebnisse zeigen, dass eine hohe Brenngasausnutzung derzeit technisch schwer erreichbar ist und der mögliche Gesamtwirkungsgrad daher deutlich unter dem theoretischen Idealwert bleibt.

3.2.4 Teilwiderstände der elektrochemischen Reaktion

Irreversible Verlustmechanismen in der Brennstoffzelle führen im Betrieb zu weiteren Spannungsverlusten, die sich mit zunehmender Stromdichte erhöhen. Spannungsverluste entstehen in sämtlichen funktionalen Schichten der SOFC sowie an den Kontaktflächen. Die wesentlichen Verlustglieder einer Brennstoffzelle sind in Abbildung 3.7 als Wirkung auf den Verlauf der Spannungs-Stromdichte-Kennlinie dargestellt [Weber (2002)]:

- Ohmscher Leitungswiderstand gegenüber Ionen- und Elektronentransport,
- Aktivierungswiderstand an den Elektroden,

3 Thermodynamische Beschreibung der SOFC

- Diffusionswiderstand des Gastransportes an den Elektroden (Polarisationsverluste).

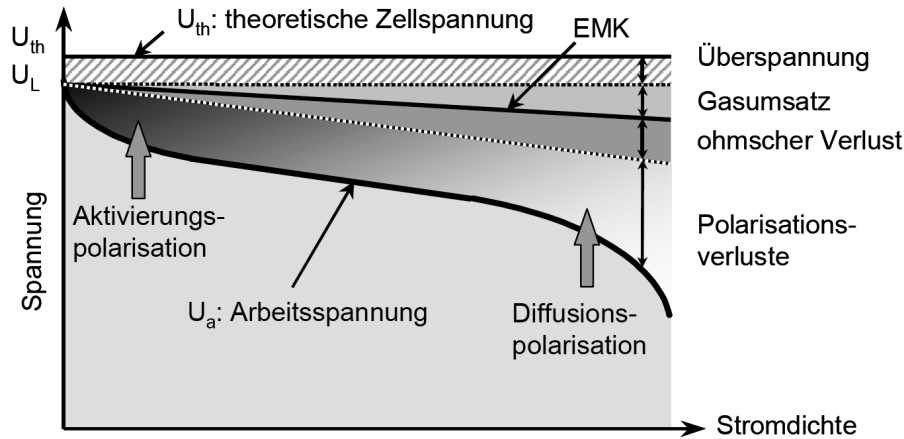


Abbildung 3.7: Prinzipieller Verlauf der Spannungs-Stromdichte-Kennlinie einer Brennstoffzelle [Weber (2002)]

Bei geringen Stromdichten wird der Abfall der Zellspannung vorwiegend durch die Kinetik der Elektrodenreaktionen bestimmt, nähere Erläuterungen dazu folgen im Kapitel 3.2.4.2. Im linearen Teil der Kennlinie dominieren die ohmschen Verluste, die aus der endlichen Leitfähigkeit von Elektrolyt, Elektroden und Interkonnektor resultieren (Kapitel 3.2.4.1). Bei einer weiteren Erhöhung der Stromdichte nimmt die Zellspannung durch die zunehmende Begrenzung des Stofftransports zu den Reaktionszentren rapide ab, der Diffusionswiderstand wird im Kapitel 3.2.4.3 näher erläutert. Wird der Zelle zu viel elektrische Leistung abverlangt, kann die Spannung unter einen kritischen Wert sinken, der zur Schädigung und physischen Zerstörung der Zelle führt (Im Kapitel 2.2.2.1 auf Seite 22 wurde auf die Möglichkeit der Nickeloxidation durch ungünstige Betriebsführung eingegangen).

Zum Leistungsvergleich unterschiedlicher Brennstoffzellen wird insbesondere in der Materialforschung der flächenbezogene Zellwiderstand ASR benutzt (vergleiche Kapitel 2.2.1), abgelesen als negative Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Zelle vorwiegend im linearen Kurvenabschnitt. Die Berechnung des flächenbezogenen Zellwiderstandes erfolgt nach der Gleichung;

$$ASR = \frac{U_1 - U_2}{i_2 - i_1} \quad (3.39)$$

an zwei ausgewählten Punkten im linearen Teil der Kennlinie. Der flächenbezogene Zellwiderstand ist ein Summenparameter mit Anteilen von ohmschen, Aktivierungs- sowie Diffusionswiderständen inklusive der thermodynamisch bedingten Spannungsabnahme durch die Konzentrationsänderung des Anodengasgemisches (Kapitel 3.2.2).

Zur Veranschaulichung der Wirkung des flächenbezogenen Zellwiderstandes auf die SOFC-Kennlinie wird in Abbildung 3.8 eine Brennstoffzelle mit definierten Werten für $ASR = 600, 300$ bzw. $200 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ im Vergleich zur verlustfreien Brennstoffzelle betrachtet. Die Zellspannung der Strom-Spannungs-Kennlinie verringert sich um den Wert $\Delta U = ASR * i$ gegenüber der Spannungskurve für die verlustfreie Brennstoffzelle (U_{ideal} entspricht der Kurve \tilde{U}_{OCV} in Abbildung 3.5). Je höher der Zellwiderstand ist, desto geringer sind bei gleicher Stromdichte die Zellspannung, die Zelleistung und der elektrische Wirkungsgrad.

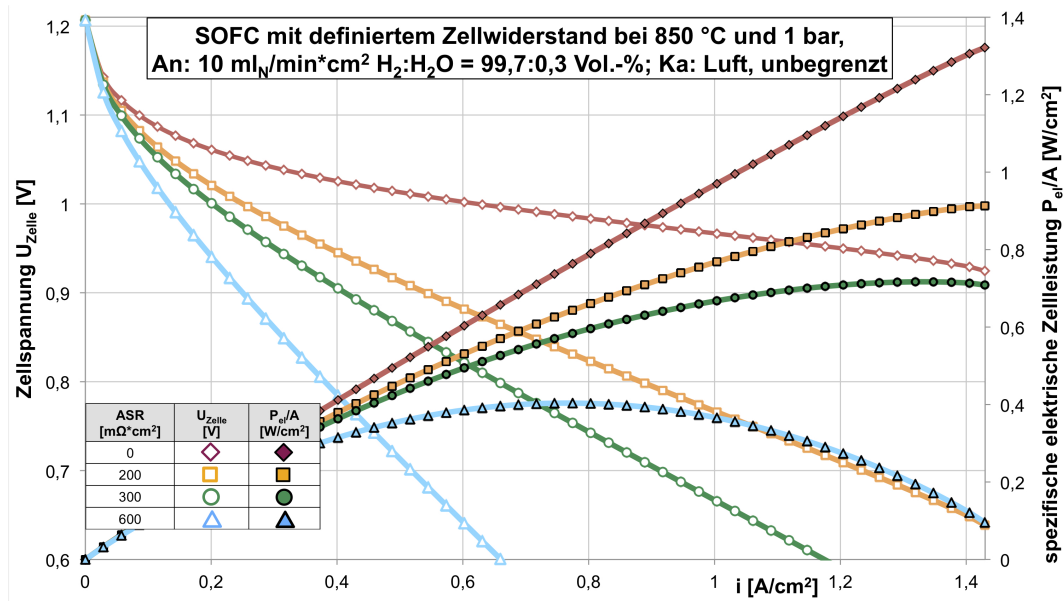


Abbildung 3.8: Einfluss des flächenbezogenen Zellwiderstandes auf Spannung und Leistung einer Wasserstoff-Luft-SOFC

Maximalwerte für die Leistungsdichte (P_{el}/A) und für den elektrischen Wirkungsgrad η_{el} sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst bei einer Betriebsspannung von $U_{Zelle} = 0,65 \text{ V}$ und der sich daraus ergebenden maximalen Stromdichte.

Eine Brennstoffzelle mit $ASR = 600 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ kann bei einer Zellspannung von $U_{Zelle} = 0,65 \text{ V}$ eine flächenspezifische Zelleistung von $(P_{el}/A)_{max} = 383 \text{ mW/cm}^2$ erreichen. Daraus resultiert ein maximaler Zellwirkungsgrad von 21,3 % bezogen auf den Heizwert des eingesetzten Wasserstoffs. Der Zellwiderstand wirkt dabei in zweifacher Hinsicht verringernd auf die Maximalleistung und den Zellwirkungsgrad, zum einen mit dem Quadrat der Stromstärke als Leistungsverlust nach der Gleichung:

$$(P/A) = (U_0 - \Delta U_{OCV} - ASR * i) * i \quad (3.40)$$

und zum anderen in der Begrenzung der maximalen Stromstärke und damit der maximal möglichen Brenngasausnutzung bei vorgegebener Mindestzell-

3 Thermodynamische Beschreibung der SOFC

SOFC-Brennstoffzelle ($A = 100\text{cm}^2$)			
Oxidation von $\dot{V}_{BG} = 1\text{ l}_N/\text{min}$ Wasserstoff mit 0,3 % Feuchte			
ASR [$m\Omega * \text{cm}^2$]	$(P_{el}/A)_{max}$ [W/cm^2]	$i(P_{el,max})$ [A/cm^2]	$\eta_{el,max}$ [%]
600	0,38	0,59	21,3
300	0,67	1,04	37,8
200	0,91	1,40	50,7
0	1,32	1,42	73,8

Tabelle 3.2: Leistungsparameter einer SOFC-Brennstoffzelle mit vorgegebenem flächenbezogenen Zellwiderstand ASR

spannung. Um bei der hier angenommenen spezifischen Brenngaszufuhr von $\dot{V}_{BG}/A = 10\text{ ml}_N/\text{min} * \text{cm}^2$ einen vollständigen Brenngasumsatz z. B. bei der Zellspannung $U_{Zelle} = 0,65\text{ V}$ zu ermöglichen, darf der flächenbezogene Widerstand $ASR = 190\text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ nicht überschreiten.

3.2.4.1 Ohmscher Widerstand

Der ohmsche Widerstand einer SOFC-Zelle umfasst alle Widerstände der Elektronenleitung in den Elektroden und der Stromabführung sowie den Widerstand der Ionenleitung im Elektrolyten und an den Phasenübergängen. Die ohmschen Widerstände addieren sich zum Spannungsabfall η_Ω :

$$\eta_\Omega = -(\rho_{An} + \rho_{Ka} + \rho_{El}) \quad (3.41)$$

Über den gesamten Weg des Ladungstransportes sind die Ionenleitwiderstände (Elektrolyt, Elektroden, Kontaktstellen) zumeist deutlich größer als die Widerstände der Elektronenleitung. Eine hohe Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten ist die Voraussetzung für eine leistungsfähige Brennstoffzelle. Sowohl die Suche nach Elektrolytmaterialien mit hoher Sauerstoffionenleitfähigkeit (vergleiche Abbildung 2.4 in Kapitel 2.2.1) als auch Bestrebungen zur Verringerung der Elektrolytschichtdicke (2.2.1.3) zielen auf die substantielle Verringerung des wesentlichen ohmschen Widerstandes in der SOFC-Brennstoffzelle.

3.2.4.2 Aktivierungswiderstand der Elektroden

Zur elektrochemischen Stoffwandlung in einer Brennstoffzelle gehören die zwei Halbreaktionen Oxidation an der Anode (Reaktionsgleichung 2.3 für Wasserstoff bzw. 2.4 für Kohlenmonoxid) und Reduktion des Sauerstoffs an der Kathode (Reaktionsgleichung 2.5). Die Reaktionsgase müssen an den Drei-Phasen-Grenzflächen der Elektroden herangeführt werden, an denen sich Elektroden, Elektrolyt und Gasphase berühren und dort adsorbieren. Die anschließenden

Teilreaktionen an den katalytisch aktiven Zentren sind umso intensiver, je größer die Drei-Phasen-Grenzflächen der Elektroden und je aktiver die Katalysatoren sind. Abschließend werden die Reaktionsprodukte von den Drei-Phasen-Grenzflächen desorbiert und Ionen bzw. Elektronen abgeleitet.

Der Übergang des ionischen Stromes in den elektronischen Strom ist mit einer Durchtrittsreaktion verknüpft und unterliegt im Allgemeinen einer Hemmung, die in [Stübner (2002)] (anodenseitig) durch den Durchtrittswiderstand R_{ct} beschrieben wird, jedoch gleichfalls auf der Kathodenseite beim Übergang des elektronischen Stromes in den ionischen Strom auftritt. Dieser Durchtrittswiderstand ist nicht von der Spannung, jedoch vom Wasserdampf- bzw. Wasserstoffpartialdruck abhängig [Stübner (2002)].

Ein Maß für die Aktivität der Katalysatoren ist der Aktivierungswiderstand η_{act} . Man fasst darin die Energiebarrieren der Elektroden bezüglich Adsorption, Reaktion, Desorption und Ladungsdurchtritt zusammen. Zur Berechnung der Aktivierungswiderstände für große Stromdichten ($i \gg i_0$) dient die Butler-Volmer-Gleichung [Hamann u. Vielstich (1980)]:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{n_e F \beta_{An}} \ln \left(\frac{i}{i_{0,An}} \right) + \frac{RT}{n_e F \beta_{Ka}} \ln \left(\frac{i}{i_{0,Ka}} \right) \quad (3.42)$$

mit der Austauschstromdichte i_0 als Geschwindigkeit der Stromdichten für zwei Elektrodenreaktionen im Gleichgewichtszustand [Atkins u. a., 2006]¹³. Je kleiner i_0 , desto reaktionsträger ist die Elektrode. Die Durchtrittsfaktoren β_{An} und β_{Ka} erfassen das Verhältnis der Elektronentransfers in der Anode und der Kathode und beschreiben, wie sich die Aktivierungsenergie auf die oxidierende bzw. reduzierende Reaktion verteilt ($\alpha = 0,5$ bedeutet, dass der Übergangswiderstand während der elektrochemischen Reaktion auf der Anode dem der Kathode entspricht). Vereinfacht wird die Gleichung 3.42 mit dem logarithmischen Ansatz mit zwei zellspezifischen, temperaturabhängigen Konstanten a und b ausgedrückt (sog. Tafelgleichung):

$$\eta_{act} = a + b * \log(i) \quad (3.43)$$

Eine Verringerung des Aktivierungswiderstandes erreicht man entweder durch die Wahl aktiverer Katalysatoren (Gegenstand der Materialforschung) oder durch Erhöhung der Drei-Phasen-Grenze (Verbesserung der Mikrostruktur, d. h. Elektrodenentwicklung).

¹³ Die Austauschstromdichte i_0 ist definiert als reversible Elektrodenreaktionsgeschwindigkeit im Potenzialgleichgewicht (stromlos). Sie ist selbst konzentrations- und druckabhängig. Für verschiedene Redoxpaare wurde die Standard-Austauschstromdichte unter Normbedingungen i_{00} tabelliert, vergleiche [Hamann u. Vielstich (1980)].

3.2.4.3 Diffusionswiderstand des Gastransportes

Der Gastransport an die Drei-Phasen-Grenzflächen in einer porösen SOFC-Elektrode wird zumeist als Kombination von regulärer (Fick'scher) und Knudson-Diffusion beschrieben. [Fischer (2008)] verwendet zur Berechnung des Diffusionswiderstandes das auf der kinetischen Gastheorie beruhende „Dusty Gas Model“ und verweist auf die gute experimentelle Bestätigung der mit diesem Modell ermittelten Ergebnisse in [Webb u. Pruess (2003)].

Äquimolare Gegendiffusion von Brenngas und Reaktionsprodukt auf der Anodenseite unterscheidet sich von einseitiger Diffusion des Sauerstoffs auf der Kathodenseite. Die aus der Literatur hergeleitete Gleichung für den Diffusionswiderstand lautet:

$$\eta_{Diff} = \frac{R_m T}{2F} * \left(\ln \left[1 - \frac{\frac{\dot{n}_{H_2}}{A} d_{An}}{D_{H_2,eff} c_{H_2}^0} \right] + \ln \left[1 - \frac{\frac{\dot{n}_{O_2}}{A} d_{Ka}}{D_{O_2,eff} c_{O_2}^0} \right] - \ln \left[1 - \frac{\frac{\dot{n}_{H_2O}}{A} d_{An}}{D_{H_2O,eff} c_{H_2O}^0} \right] \right) \quad (3.44)$$

mit den Stoffstromdichten \dot{n}_i/A , den Diffusionskoeffizienten D_i , der Ausgangskonzentrationen c_i^0 und den Schichtdicken der Elektroden d_{An} und d_{Ka} . [Heddrich u. a. (2007)] stellte in SOFC-Stack-Versuchen mit dieser Modellvorstellung keinen signifikanten Widerstand der Gasdiffusion durch die porösen Elektroden und damit nur einen minimalen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kennlinie fest.

Für die Beschreibung der Elektrodendiffusion mit einer Kombination von freier molekularer Diffusion und Knudsen-Diffusion¹⁴⁾ in SOFC-Elektroden ist das Modell mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten (Bosanquet-Koeffizient) anzupassen [Bessler (2006)].

Verbesserungspotenzial für die Gasdiffusion besteht insbesondere bei der Mikrostruktur der Anode, mit der das Brenngas bestmöglich an die Reaktionszone herangeführt werden soll.

¹⁴ Knudsen-Diffusion (nach Martin Knudsen) bezeichnet Diffusionsprozesse, bei denen Teilchen öfter mit Fließbegrenzungen als mit anderen Teilchen zusammenstoßen. Dies bedeutet, dass die mittlere freie Weglänge der Teilchen größer ist als eine geometrische Beschränkung [Cussler (2009)].

3.3 Elektrischer Wirkungsgrad der SOFC-Brennstoffzelle

Wird der äußere Stromkreis um die Brennstoffzelle geschlossen, fließt ein elektrischer Strom in Abhängigkeit von der Leistungsabnahme des externen Stromverbrauchers, verbunden mit dem entsprechenden Stoffumsatz in der Brennstoffzelle. Die Strom-Spannungs-Kennlinie gibt die gemessene Spannung bei Variation der Stromstärke an. Die Abhängigkeit dieser Kennlinie von den Reaktionsparametern (Temperatur, Gaskonzentrationen, Größe der reaktiven Grenzflächen) wurde oben dargelegt, darüber hinaus sind im Betrieb auch dynamische Vorgänge wie z. B. die Geschwindigkeit der Spannungsveränderung, Degradationsprozesse etc. zu berücksichtigen. Für den späteren Systemvergleich wird der elektrische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle auf die eingesetzte chemische Energie (Heizwert H_i)¹⁵⁾ bezogen:

$$\eta_{el,SOFC} = \frac{P_{el}}{\Delta H_i} \quad (3.45)$$

Er lässt sich berechnen als Produkt der einzelnen Verlustglieder des Gesamtprozesse, dem elektrochemischen Wirkungsgrad η_{Rev} , der Nernst-Spannungsabnahme $\eta_{\Delta U_{OCV}}$, der Brenngasausnutzung FU (entsprechend der Gleichung 3.34) sowie der Summe der inneren Widerstände der Zelle $\sum_i \eta_i$ (vergl. Kapitel 3.2.4):

$$\eta_{el,SOFC} = \eta_{Rev} * \eta_{\Delta U_{OCV}} * FU * \sum_i \eta_i \quad (3.46)$$

Die Zellwiderstände verringern die Zellspannung bei Zunahme des Stromflusses, bei einer materialtechnisch minimal zulässigen Zellspannung ist der maximale Brenngasumsatz erreicht. Deshalb wird die Brennstoffzelle zumeist nicht im Betriebspunkt des maximalen Wirkungsgrades gefahren ($U_{Zelle} = 0,51 V$ in Abbildung 3.8) sondern bei einem geringeren, dauerhaft zu betreibendem Wirkungsgrad.

¹⁵⁾ Damit wird die Bezugsbasis des Wirkungsgrades gegenüber der Berechnung des theoretischen Wirkungsgrades aus Gleichung 3.19 verändert. Während der theoretische Wirkungsgrad den thermodynamischen Vergleich der Verstromung unterschiedlicher Brennstoffe ermöglicht (Abbildung 3.2 und Fußnote 8), dient der hier eingeführte elektrische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle $\eta_{el,SOFC}$ dem Vergleich mit dem Wirkungsgrad des Stacks bzw. des Gesamtsystems.

3.4 Elektrischer Wirkungsgrad des SOFC-Stacks

Durch die Stapelung der Zellen zu SOFC-Stacks und die elektrische Reihenschaltung erhält man technisch nutzbare Spannungen, konstruktionsbedingt sind aber weitere Leistungsverluste im Vergleich zur Einzelzelle unvermeidlich. Gründe für die zusätzlichen Leistungsverluste können sein:

- Brenngasverluste durch Leckagen,
- ungleichmäßige Zu- und -abfuhr der Prozessgase,
- Temperaturunterschiede im Betrieb zwischen den Einzelzellen bzw. innerhalb einer Brennstoffzelle in Abhängigkeit vom lokalen Brenngasumsatz,
- Leitungsverluste beim Abtransport der elektrischen Ladung bzw. Übergangsverluste an den Kontaktstellen verschiedener Materialien.

Im Stackaufbau addieren sich die ohmschen Leitungswiderstände von Elektrolyt, Elektroden, Interkonnektoren (IC), Stromableitern und weiteren Kontaktstellen:

$$\eta_{\Omega} = I * \sum_i R_{\Omega,i} \quad (3.47)$$

mit den stackspezifischen Verlusten durch Temperatur- und Konzentrationsunterschiede innerhalb des Stacks. Sowohl die Diffusionswiderstände, die Polarisationswiderstände als auch die ohmschen Widerstände im Stack sind zumeist größer als in einer unter homogenen Bedingungen betriebenen Einzelzelle. Der zusätzliche Wirkungsgradverlust des Stacks im Vergleich zur Zelle (Gleichung 3.46) ist der Quotient aus Stackleistung und Zelleistung:

$$\eta_{Stack/Zelle} = \frac{P_{el, Stack}}{n * P_{el, Vergleichszelle}} \quad (3.48)$$

mit der Anzahl der Zellen n im untersuchten Stack und der Leistung einer Einzelzelle unter Vergleichsbedingungen $P_{el, Vergleichszelle}$. Damit ergibt sich als Stackwirkungsgrad das Produkt aller Einzelwiderstände der Brennstoffzelle aus Gleichung 3.46 sowie dem Stackverlustfaktor:

$$\eta_{el, Stack} = \eta_{Rev} * \eta_{\Delta U_{OCV}} * FU * \eta_i * \eta_{Stack/Zelle} \quad (3.49)$$

4 Komponenten des SOFC-Systemdemonstrators

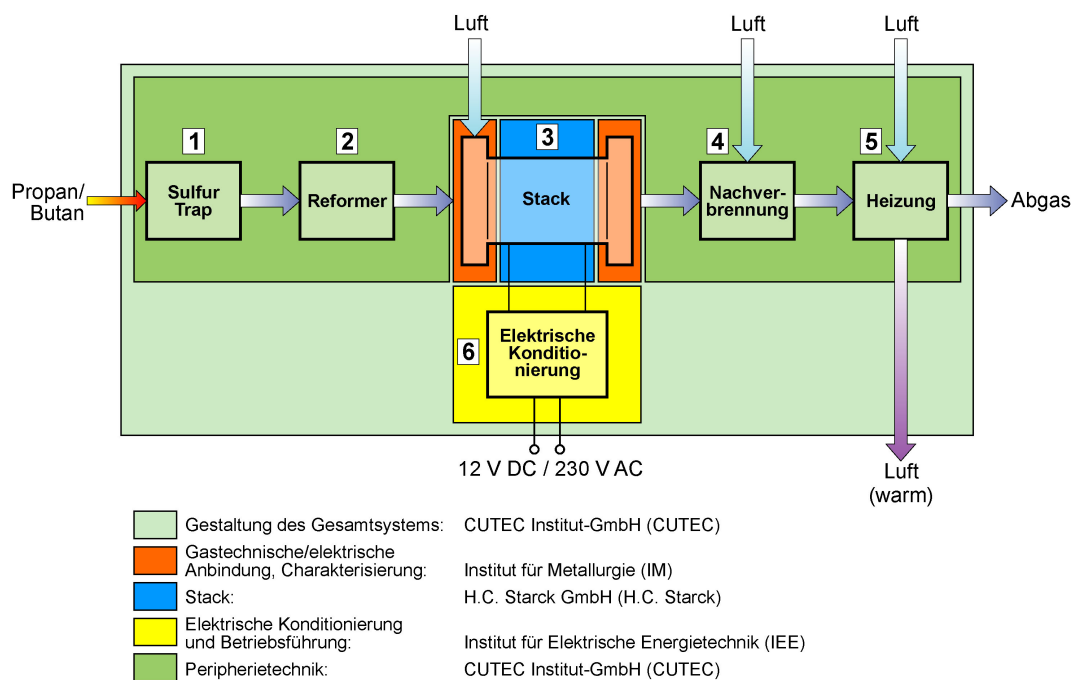


Abbildung 4.1: Systemkomponenten des SOFC-Systemdemonstrators und Aufgaben der Projektpartner

Im Rahmen der Landesinitiative Brennstoffzelle Niedersachsen wurde auf Basis der SOFC-Stackgeneration Mk100 der Staxera GmbH, die sich zum Zeitpunkt der Antragstellung noch in der Entwicklung befand, ein “Systemdemonstrator für die Energieversorgung dezentraler Anlagen” (nachfolgend bezeichnet als SOFC-Systemdemonstrator bzw. kurz als Demonstrator)¹ als gleichzeitige Strom- und Wärmeversorgung mit den nachfolgenden Anforderungen entwickelt [Carlowitz (2004)]:

- dezentrale Strom- und Wärmeversorgung mit einer elektrischen Leistung von ca. einem Kilowatt (wahlweise als 12 V Gleichstrom oder als 230 V Wechselstrom) und zusätzlicher Heizleistung von ca. fünf Kilowatt für Raumheizzwecke, wobei drei Funktionsweisen realisiert werden sollten:

¹ Das NBank-Projekt V3-80007746 wurde vom Land Niedersachsen und dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) gefördert.

- gleichzeitige Erzeugung von elektrischer Energie und Nutzwärme,
- ausschließliche Erzeugung elektrischer Energie (Verzicht auf Nutzung der Abwärme),
- ausschließliche Nutzwärmeerzeugung (Stromerzeugung lediglich für den Eigenverbrauch des Systemdemonstrators),
- handelsübliches Propan als Brennstoff, das standardmäßig in vielen dezentralen Aufenthaltsbereichen (Camping) genutzt wird,
- kein Wasseranschluss, so dass neben Propan ausschließlich Umgebungsluft benötigt wird.

Abbildung 4.1 zeigt die Hauptkomponenten des Demonstrators und die Verantwortlichkeiten der Projektpartner: Entschwefelung von Propan (1), Reformierungsstufe (2), Brennstoffzellenstack (3), Abgasverbrennung (4) und Warmluftheizung (5) sowie elektrische Konditionierung (6). Die detaillierte Festlegung der Komponentenspezifikationen erfolgte im Verlaufe des Projektes, z. T. erst nach der Auswertung der während des Projektes gewonnenen experimentellen Ergebnisse.

Nachfolgend werden die Überlegungen zur Funktionsweise, zur Auslegung sowie zur Charakterisierung der im CUTEC-Institut bearbeiteten Komponenten des Demonstrators erläutert.

4.1 Propanreinigung von Schwefelverbindungen

Sowohl die SOFC-Anode als auch der Reformerkatalysator degradieren durch Schwefelbestandteile des Brenngases, die die reaktiven Zentren von Katalysatoren besetzen und damit die katalytische Wirkung im Reformier bzw. an der Brennstoffzellenanode verringern.

Entsprechend der Spezifikation DIN 51622 kann in Deutschland angebotenes Propangas bis zu 50 ppm²⁾ Schwefel und davon maximal 5 ppm Schwefel in elementarer Form sowie als Carbonylsulfid (COS) enthalten. Vor dem Einsatz in den SOFC-Stack ist der Schwefelgehalt des Anodeneingangsgases bis auf einen Volumenanteil von auf $x_s < 10 \text{ ppmv}$ ³⁾ zu reduzieren, um eine Vergiftung des Reformerkatalysators sowie des SOFC-Anodenmaterials zu vermeiden. Dafür wurde ein geeignetes Adsorbensmaterial gesucht und als Basis für die Auslegung der Schwefelfalle charakterisiert [Oelze (2006)].

Für die Entschwefelung von leichten Kohlenwasserstoffen wie Erdgas und LPG bietet ein deutscher Katalysatorhersteller eine Adsorbenskombination, bestehend aus dem zeolithbasierten Adsorbens Z1 (Kugeln mit 1–2 mm Durch-

²⁾ Der zulässige Schwefelanteil von Propan wird in der DIN 51622 in Gewichtanteilen angegeben, d. h. $[\text{ppm}] \hat{=} [\text{mg/kg}]$, auch $[\text{ppmw}]$ für parts per million by weight.

³⁾ $[\text{ppmv}] \hat{=} [\mu\text{l/l}]$ für parts per million by volume.

messer) und dem metallischen Adsorbens M1 (Extrudate von 1,6 mm Länge), an. Mit dem vorgeschalteten Z1 werden zyklische Schwefelverbindungen wie Tetrahydrothiophen sowie Dimethyl- und Diethylsulfid und anschließend mit M1 Schwefelwasserstoff, Carbonylsulfid und Merkaptane entfernt [Kriha u. Weeks (2006)]. Laut Hersteller arbeiten beide Adsorbentien bei Raumtemperatur und ermöglichen etwas höhere Beladungen bei 60 °C. Für die Dimensionierung eines Strömungsrohres wird ein Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis $L:d \geq 3$ der Adsorbensschüttung empfohlen, eine spezielle Inbetriebnahmeprozedur ist nicht erforderlich. Weitere Herstellerangaben sind eine empfohlene Raumgeschwindigkeit⁴⁾ von $GHSV = 500 - 1.500 \text{ h}^{-1}$, ein Z1-Anteil von ca. $3/4$ des Gesamtvolumens und eine maximale Beladung von 4 Gew.-% Schwefel (außer bei COS, hier 2 Gew.-%).

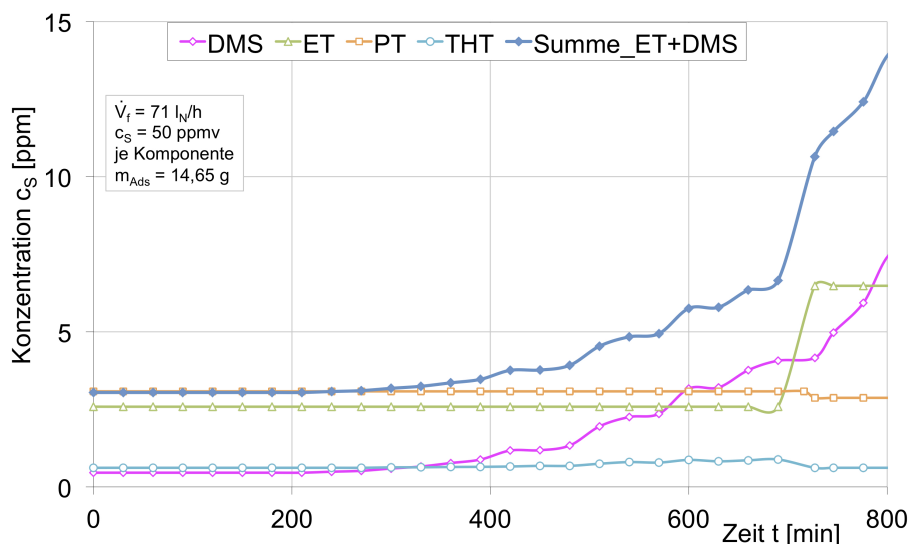


Abbildung 4.2: Durchbruchkurven für Schwefelkomponenten [Oelze (2006)]

Für die verwendete Adsorbenskombination (Gesamteinwaage 14,65 g Adsorbens im Volumenverhältnis Z1:M1 = 3:1) zeigt Abbildung 4.2 den Konzentrationsverlauf der Schwefelkomponenten Ethanthiol (Kurvenbeschriftung ET), 1-Propanthiol (PT), Dimethylsulfid (DMS) sowie Tetrahydrothiophen (THT) im Ausgang eines Strömungsrohres bei Raumtemperatur. Als Prüfgas wurde Methan mit einem Anteil von je 50 ppmv jeder Schwefelkomponente verwendet ($\dot{V}_{CH_4} = 71 \text{ l}_N/\text{h}$). Damit wurden die im Propan möglichen Schwefelkomponenten (Merkaptane) abgebildet. Die Austrittskonzentration überstieg für Propanthiol und Tetrahydrothiophen im angegebenen Zeitraum nicht die jeweilige Nachweisgrenze von ca. 3 ppm. Für den 10-ppm-Durchbruch ist die Summe aus Dimethylsulfid und Ethanthiol relevant, die Durchbruchzeit betrug $t_D = 720 \text{ min}$ (Kurvenbezeichnung „Summe_ET+DMS“ in Ab-

⁴ GHSV = Gas hourly space velocity, engl. für Raumgeschwindigkeit.

bildung 4.2). Die Beladung mit den vier untersuchten Schwefelkomponenten betrug $V_{S-Komp.} = 170 \text{ ml}$ zum Zeitpunkt des 10-ppm-Durchbruchs. Über die Umrechnung mit der mittleren Molmasse der vier Schwefelkomponenten von $\widetilde{M}_{S-Komp.} = 72,2 \text{ g/mol}$ erhält man die durch das Adsorbens aufgenommene Menge an Schwefelkomponenten bis zum 10-ppm-Durchbruch von $m_{S-Komp.} = 549 \text{ mg}$ (Schwefelmenge $m_S = 243 \text{ mg}$). Die experimentell ermittelte Beladungsgrenze für das Adsorbensgemisch von Z1+M1 beträgt:

$$x_{max} = \frac{0,243 \text{ g S}}{14,65 \text{ g Ads.}} = 0,0166 \frac{\text{gS}}{\text{gAds.}} \quad (4.1)$$

und dient als Auslegungsparameter der Schwefelfalle für eine 33-kg-Propangasflasche mit der nach DIN 51622 maximal möglichen Schwefelmenge. Die relevanten Parameter sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst:

Parameter	Auslegungswert	Bemerkung
Dichte Propan (15 °C)	$1,87 \text{ kg/m}^3$	
Gesamtschwefel im Propan	1,65 g	
Schüttdichte Z1	748 kg/m^3	ermittelt
Schüttdichte M1	1070 kg/m^3	ermittelt
Gesamtmenge Adsorbens	99,5 g	$\frac{1,65 \text{ g Schwefelmenge}}{0,0166 \text{ g Beladung}}$
Gesamtvolumen Adsorbens	120,1 ml	$\tilde{\rho}_{Ads.} = 828,5 \text{ kg/m}^3$
Sollvolumen Z1	90,1 ml	$\hat{=} 67,4 \text{ g}$
Sollvolumen M1	30,0 ml	$\hat{=} 32,1 \text{ g}$

Tabelle 4.1: Auslegungsparameter für eine Schwefelfalle für 33 kg Propan nach DIN 51622

Eine verkleinerte Schwefelfalle mit 57 ml Adsorbensvolumen (siehe Abbildung 4.3) mit 34,8 + 11,0 g Adsorbens (Z1 + M1) konnte über die Dauer der Systemtests mit einer Adsorbensfüllung zuverlässig betrieben werden. Ein Schwefeldurchbruch wurde nach Verbrauch einer 11-kg-Propanflasche nicht festgestellt.

4.2 Reformierung

Im Reformier wird das für die SOFC erforderliche Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Synthesegas) erzeugt. Zielgröße der Reformierung ist ein möglichst hoher Anteil an verstrombaren Brenngasen bei vergleichbarem Brennstoffeinsatz. Als Definition für den Wirkungsgrad einer Reformierung [Office of Fossil Energy (2004)] gilt:

$$\eta_{Ref} = \frac{\text{Heizwert der nutzbaren Produkte}}{\text{Heizwert des Brennstoffes}} \quad (4.2)$$



Abbildung 4.3: Schwefelfalle des SOFC-Systemdemonstrators

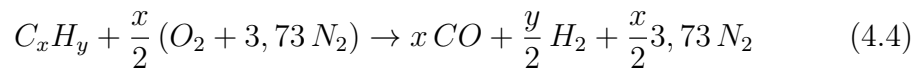
Für die Reformierung von Propan (nachfolgend mit „ C_3 “ abgekürzt) mit dem Ziel der anschließenden Verstromung in einer SOFC ergibt sich auf Basis der Heizwerte H_i der Brenngase:

$$\eta_{Ref, C_3} = \frac{\dot{n}_{H_2} * H_{i, H_2} + \dot{n}_{CO} * H_{i, CO} + \dot{n}_{CH_4} * H_{i, CH_4}}{\dot{n}_{C_3} * H_{i, C_3}} \quad (4.3)$$

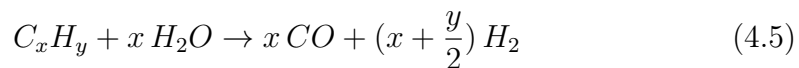
Die Reformierungsverfahren unterscheiden sich in der Wahl des Oxidationsmittels, mit dem aus dem Brennstoff das gewünschte Synthesegas erzeugt wird. In SOFC-Systemen werden die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit Luft, die Dampfreformierung mit Wasserdampf, die sogenannte trockene Reformierung mit Kohlendioxid sowie Kombinationen daraus eingesetzt.

Die Gleichungen 4.4 bis 4.6 beschreiben die Reformierung eines allgemeinen Kohlenwasserstoffes mit der jeweils stöchiometrischen Mindestmenge an Oxidationsmittel:

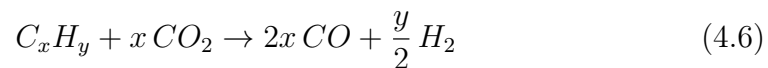
Partielle Oxidation mit Luft ($\Delta_R H(POX) < 0$):



Dampfreformierung mit Wasser ($\Delta_R H(STR) > 0$):



Trockene Reformierung mit Kohlendioxid ($\Delta_R H(DR) > 0$):



Mit Bezug zur SOFC wurde die Reformierung von Methan bisher am intensiv-

ten untersucht, u. a. mit dem Ziel, die Reformierung mit der elektrochemischen Oxidation möglichst direkt an der Anode zu kombinieren. Für Brennstoffzellen-APU-Anwendungen wurden externe Reformer für global verfügbare Kraftstoffe entwickelt, insbesondere für Diesel und Kerosin.

Es sind unterschiedliche Kombinationen aus diesen Reformierungsarten denkbar, unter anderem die autotherme Reformierung, bei der der Energiebedarf für die endotherme Reformierung mit Wasser bzw. Kohlendioxid aus der gleichzeitig anfallenden exothermen Reaktionswärme der partiellen Oxidation entnommen wird. Nachfolgend werden die einzelnen Reformierungsarten näher erläutert.

4.2.1 Vergleich möglicher Reformierungsverfahren

4.2.1.1 Dampfreformierung

Die großtechnische Dampfreformierung (STR⁵) von Erdgas bzw. Naphtha ist der Hauptweg der industriellen Wasserstoffproduktion von ca. 6 Mrd. Normkubikmetern pro Jahr in Deutschland [DWV-Info (2010)]. Die Dampfreformierung von Erdgas im Industriemaßstab findet bei Temperaturen von $T_{Ref} \approx 815^\circ\text{C}$ und einem Druck $p_{Ref} > 3,5 \text{ MPa}$ statt, einzelne Produktionsanlagen verfügen über eine Kapazität von bis zu $100.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Gut steuerbar ist die STR durch die endotherme Prozessführung [Kordes u. Simader (1996)].

Der großtechnische Prozess ist relativ gut auf kleine Leistungsklassen und auf andere leichte Kohlenwasserstoffe übertragbar. Der Brennstoff muss zum Schutz des Katalysators vor dem Eintritt in den Reformer entschwefelt werden. Das Hauptziel der aktuellen Forschungs- und Entwicklungsarbeit für Brennstoffzellenanwendungen liegt in der Reduzierung der Kaltstartzeit von derzeit 15 bis 30 Minuten auf unter eine Minute [Oertel u. Fleischer (2001)]. Für den Brennstoff Propan lautet die Reaktionsgleichung:



Zeitgleich finden die Methanisierungs-Reaktion mit der Reaktionsgleichung:



sowie die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS, Gleichung 3.14 auf Seite 39) statt. Nickel als Standardmaterial von SOFC-Anoden katalysiert die Dampfreformierung, allerdings führt die stark endotherme Reaktion zur lokalen Abkühlung der SOFC-Zelle, verbunden mit einem Leistungsverlust für die elektrochemische Oxidation (insbesondere bei elektrolytgestützten SOFC-Zellen) und zur

⁵ STR = Steam Reforming, engl. für Dampfreformierung.

thermomechanischen Belastung bis zum Zellbruch. Darüber hinaus beeinflusst die durch Nickel katalytisch aktivierte Rußbildung den SOFC-Betrieb, indem der sich auf der Katalysatoroberfläche ablagernde Ruß die elektrochemische Aktivität des Anodenkatalysators verringert.

4.2.1.2 Trockenreformierung

Die Trockenreformierung mit Kohlendioxid (DR⁶) weist ähnliche Charakteristika wie die Dampfreformierung auf. Wesentliche Unterschiede sind die stärkere Neigung zur Rußbildung sowie die stärkere Endothermie der Reaktion:



Die Nebenreaktionen WGS (Gleichung 3.14) und Methanisierung (Gleichung 4.8) finden ebenfalls statt.

4.2.1.3 Partielle Oxidation

Die Partielle Oxidation (POX⁷) von Schweröl ist ein weiteres großtechnisches Verfahren zur industriellen Wasserstofferzeugung, auf diesem Weg werden derzeit ca. 3 Mrd. Normkubikmeter Wasserstoff pro Jahr in Deutschland hergestellt [DWV-Info (2010)]. Insbesondere für schwere Kohlenwasserstoffe, die sich mittels Dampfreformierung nicht mehr katalytisch spalten lassen, wird die POX eingesetzt wegen seiner geringen Anforderungen an die Qualität der Einsatzstoffe.

Die Vorteile der POX liegen in der Nutzung von Umgebungsluft als Reformierungsmittel sowie einer Wärmeproduktion, die z.B. für die Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur auch bei Kleinanwendungen verwendet kann. Nachteile sind der Verbrauch an chemischer Energie und damit die Verringerung des Wirkungsgrades des Brennstoffzellensystems, die Neigung zur Rußbildung sowie die begrenzte Lebensdauer des Katalysators.

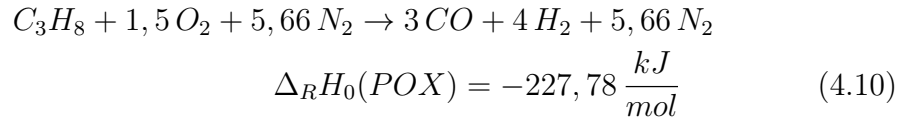
Für den SOFC-Systemdemonstrator wurde im Hinblick auf die Vermeidung eines Wasseranschlusses eine POX-Stufe vorgesehen, optional sollte als Sicherheitsstufe ein periodisch zu regenerierender Oberflächenrußfilter nachgeschaltet werden [Carlowitz (2004)].

Die Reaktionsbedingungen lassen sich durch thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen eingrenzen. Die partielle Oxidation von Propan mit Luft

⁶ DR = Dry Reforming, engl. für: Trockenreformierung.

⁷ POX = Partial Oxidation, engl. für: Partielle Oxidation. Zur Unterscheidung des katalytischen Prozesses von der rein thermischen partiellen Oxidation wird ersteres z. T. auch als CPOX abgekürzt.

führt zu einem Synthesegas mit einem Stickstoffanteil von mindestens 44 % entsprechend der Reaktionsgleichung:



Das stöchiometrische Mindestverhältnis zwischen Sauerstoff und Propan beträgt $O_2/C_3 = 1,5$ ($O/C = 1$, siehe Abbildung 4.4). Im Unterschied zum stöchiometrischen Sauerstoffbedarf von $O_2/C_3 = 5$ für die vollständige Verbrennung⁸⁾ ist die Mindest-Luftzahl $\lambda_{min, POX}$ der POX von Propan:

$$\lambda_{POX} = \frac{\text{Sauerstoffbedarf der partiellen Oxidation}}{\text{Sauerstoffbedarf für vollständige Oxidation}}$$

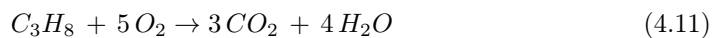
$$\lambda_{min, C_3-POX} = \frac{1,5}{5} = 0,3 \quad (4.12)$$

Die Nebenreaktionen Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung 3.14) und Methanisierung (Gleichung 4.8) finden ebenfalls statt. Im thermodynamischen Gleichgewicht entstehen neben Kohlenmonoxid und Wasserstoff auch die Reaktionsprodukte Wasser, Kohlendioxid sowie Methan. Ihre Anteile im Reaktionsprodukt sind für die Reaktionstemperatur $T = 850^\circ\text{C}$ in Abbildung 4.4 dargestellt. Bei einer Luftzahl $\lambda_{C_3-POX} < 0,3$ steht für freiwerdenden Kohlenstoff nicht genügend Oxidationsmittel zur Vermeidung von Ruß zur Verfügung. Die tatsächliche Rußbildungsgrenze hängt vom Sauerstoffbedarf der Nebenreaktionen ab und liegt bei $\lambda_{min, C_3-POX}(850^\circ\text{C}) = 0,31$ für 850°C Reformertemperatur (siehe Abbildung 4.4).

Höhere Luftzahlen führen zu höheren Anteilen Wasser und Kohlendioxid auf Kosten der Synthesegasausbeute sowie zu einem linearen Anstieg der Reaktionsenthalpie vom stöchiometrischen Grenzfall ($\Delta_R H_{0, \lambda=0,3} = -227,78 \text{ kJ/mol}$) bis zur vollständigen Verbrennung ($\Delta_R H_{0, \lambda=1} = -2375,6 \text{ kJ/mol}$).

Der maximal mögliche Wirkungsgrad der POX von Propan (berechnet nach Gleichung 4.3) ist in Abbildung 4.5 in Abhängigkeit von der Reformertemperatur dargestellt, darüber hinaus die erforderliche Mindesttemperatur zur Vermeidung der Rußbildung (z. B. $T_{Ru\beta} = 765^\circ\text{C}$ für $\lambda_{C_3-POX} = 0,35$). Je geringer die Luftzahl ist und je näher man an den stöchiometrischen Grenzwert von

⁸⁾ Der stöchiometrische Sauerstoffbedarf der Verbrennung von Propan beträgt nach der Gleichung



fünf Mol Sauerstoff je Mol Propan (Definitionsgleichung für die Luftzahl $\lambda_{C_3-POX} = 1$). Für die Luftzahl der partiellen Oxidation von Propan ist das Verhältnis $O_2 : C_3$ durch fünf zu teilen.

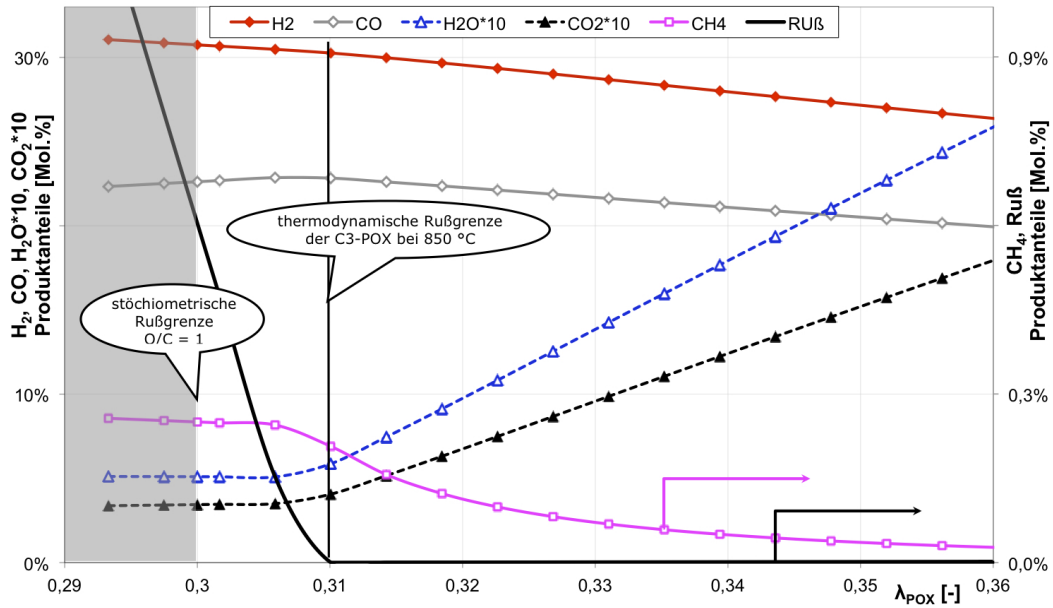


Abbildung 4.4: Produktanteile der partiellen Oxidation von Propan mit Luft bei 850 °C, Gleichgewichtssimulation mit Aspen Plus®

$\lambda_{min, C3-POX} = 0,3$ herankommt, desto höher wird der Wirkungsgrad der Reformierung, wobei die Reformergrenztemperatur zur Vermeidung von Rußbildung exponentiell ansteigt.

Das Ziel einer möglichst geringen Luftzahl für einen hohen Reformierwirkungsgrad erfordert daher eine möglichst hohe Reformertemperatur für einen rußfreien Betrieb. In der Praxis wird der Wirkungsgrad der POX durch die maximale Betriebstemperatur des Katalysators und die damit einhergehende Mindestluftzahl für den rußfreien Betrieb begrenzt. Die Reformertemperatur stellt sich in Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen der Reaktionswärme und den thermischen Verlusten (letztere sind u. a. von der Reaktorgeometrie und der Wärmeleitung der verwendeten Materialien abhängig) ein und muss durch sorgfältige Dosierung von Propan und Luft gesteuert werden. Man startet die Reformierung mit erhöhter Luftzufuhr und zunächst geringerem Wirkungsgrad im sicher rußfreien Betrieb. Später wird die Luftzahl gedrosselt, um den Reformierwirkungsgrad zu erhöhen, wobei sich die Reformertemperatur verringert. An der Rußgrenztemperatur sind die minimal mögliche Luftzahl und der höchstmögliche Reformierwirkungsgrad erreicht.

Für die vom Hersteller vorgegebene maximale Katalysatortemperatur von 950 °C ergeben sich aus der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung eine minimale Luftzahl von $\lambda_{min, C3-POX}(950\text{ °C}) = 0,305$ und ein maximaler Reformierwirkungsgrad von $\eta_{Ref, max} = 0,879$.

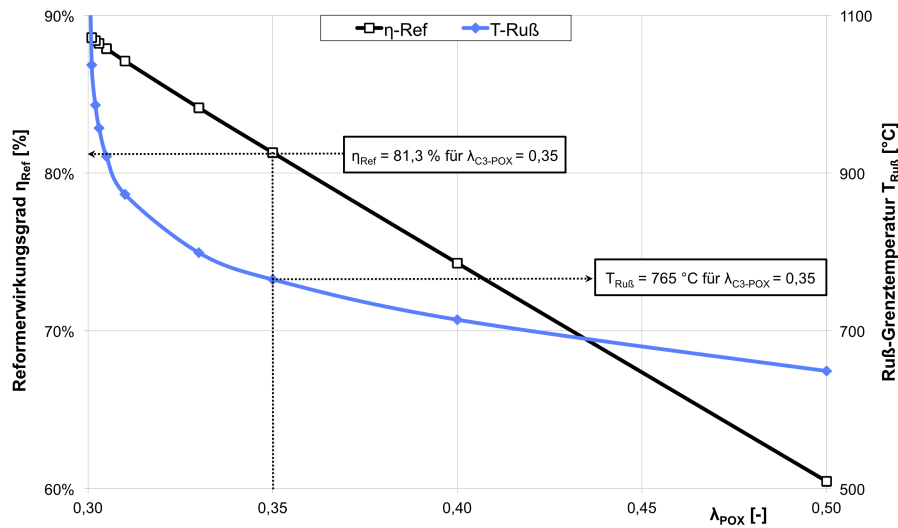


Abbildung 4.5: Maximaler Reformierwirkungsgrad und Rußgrenztemperatur bei der partiellen Oxidation von Propan mit Luft, Simulation mit Aspen Plus®

4.2.1.4 Autotherme Reformierung

Bei der autothermen Reformierung wird keine Enthalpie mit der Umgebung ausgetauscht, da die Reaktionswärme der partiellen Oxidation dem Wärmebedarf der gleichzeitig stattfindenden Dampfreformierung entspricht. Das Verhältnis der Einzelreaktionen erhält man durch Vergleich der Reaktionsenthalpien der Einzelreaktionen $\Delta_R H_0(STR) = 497,70 \text{ kJ/mol}$ (Gleichung 4.7) und $\Delta_R H_0(POX) = -227,78 \text{ kJ/mol}$ (Gleichung 4.10). Das für die autotherme Reformierung von Propan erforderliche Molverhältnis zwischen den Reformierungsmitteln beträgt $H_2O/O_2 = 2,2$ bzw. $H_2O/Luft = 0,46$. In der Praxis wird zum Ausgleich der Wärmeverluste an die Umgebung bzw. zur Aufheizung auf Reaktionstemperatur die Luftzufuhr entsprechend erhöht.

Für die Verwendung in einem portablen SOFC-System ohne externe Wasserzufuhr wäre die teilweise Rückgewinnung von Reaktionswasser aus dem Anodenabgas erforderlich. Dies erfordert die Abkühlung unter die Kondensationstemperatur des Prozesswassers, die Rückführung zum Reformier und erneute Verdampfung. Damit verbunden wäre eine Erhöhung der Systemkomplexität, die für das Demonstratorprojekt nicht gewünscht wurde.

4.2.1.5 Kombination aus Dampf- und Trockenreformierung

Insbesondere für die Verstromung von Propan in einer Brennstoffzelle bietet sich die Nutzung des Anodenabgases bei Betriebstemperatur an. Ein Vorteil für die Prozesssteuerung ist dabei das durch den Einsatzstoff vorgegebene konstan-

te Molverhältnis der beiden Oxidationsmittel Wasserdampf und Kohlendioxid von 4:3 (vergleiche Gleichung 4.11). Die Reaktionsgleichung der Reformierung von Propan mit vollständig oxidiertem Anodenabgas lautet:



$$\Delta_R H_0 = -550,59 \frac{kJ}{mol} \quad (4.13)$$

Das SOFC-Systemkonzept mit Anodenabgasreformierung bietet, wenn die Rückführung des heißen Anodenabgases zurück in die Reformierung gelingt, gegenüber der partiellen Oxidation folgende Vorteile:

- höhere Synthesegasausbeute je eingesetzter Menge Kraftstoff,
- Möglichkeit der internen Abwärmenutzung für die endotherme Reformierung,
- höherer Partialdruck der Synthesegase am Anodeneingang (keine Verdünnung mit Luftstickstoff)
- Vermeidung von Temperaturspitzen im Reformier, die bei der POX aufgrund unzureichender Vermischung der zugeführten Gase zu beobachten sind.

Dieses Systemkonzept wurde bzw. wird im Anschluss an das Demonstratorprojekt in drei anderen Forschungsprojekten ausführlich untersucht ([Dietrich u. a. (2010), Dietrich u. a. (2012a), Dietrich u. a. (2012b)]).

4.2.2 Untersuchungen zur katalytischen partiellen Oxidation von Propan

Für den SOFC-Systemdemonstrator wurde die POX von Propan mit Luft als das am Besten geeignete Reformierungsverfahren ausgewählt, da es keinen externen Wasseranschluss und keine Anodengasrückführung erfordert. Darüber hinaus verspricht die exotherme Reformierung eine Unterstützung der Aufheizung des Gesamtsystems, wenn die Reaktionswärme entsprechend genutzt wird.

Ein für den Demonstrator geeigneter Katalysator wurde gesucht und für die Auslegung einer Reformierstufe charakterisiert [Rubin (2005)]. Der gewählte Katalysator E1 eines deutschen Katalysatorherstellers auf Edelmetallbasis für die katalytische partielle Oxidation von LPG ist in Kugel- (2–4 mm Durchmesser) oder Monolithform erhältlich. Nach Angaben des Herstellers sind eine gleichmäßige Verteilung des Brenngas-Luft-Gemisches über dem Katalysator, eine Austrittstemperatur oberhalb von 700 °C zur Vermeidung von Rußbildung sowie eine Maximaltemperatur für den Dauerbetrieb unterhalb von 1.050 °C

erforderlich. Die Raumgeschwindigkeit GHSV⁹⁾ sollte 60.000 h^{-1} nicht übersteigen.

Da die Ruß-Grenztemperatur (vergleiche Abbildung 4.5) an keiner Stelle des Reformers unterschritten werden darf, sind aus der Simulation Luftzahlen von $\lambda_{POX} \geq 0,31$ einzustellen (Abbildung 4.4) und damit Wirkungsgrade zwischen $\eta_{Ref,max} \leq 0,87$ zu erwarten. Bei geringen Gasdurchsätzen eines portablen Brennstoffzellensystems sind auf Kosten von weiteren Wirkungsgradverlusten zum Teil höhere Luftzahlen erforderlich, um die thermische Selbsterhaltung mittels Reaktionswärme zu gewährleisten.

Das Parameterfeld zur Charakterisierung des eingesetzten Monolithkatalysators E1¹⁰⁾ mit einem Füllvolumen von $V_{Kat} = 76\text{ ml}$ umfasste eine Propan-durchsatzvariation von $0,90\text{ l}_N/\text{min} < \dot{V}_{C_3H_8} < 4,01\text{ l}_N/\text{min}$ sowie eine Variation der Luftzahl im Bereich $0,308 < \lambda_{POX} < 0,561$. Dies entspricht einem GHSV-Bereich $9.000 - 50.000\text{ h}^{-1}$. Die Reformertemperatur stellt sich für jeden Versuchspunkt in Abhängigkeit vom Stoffdurchsatz und der Reaktionswärme ein.

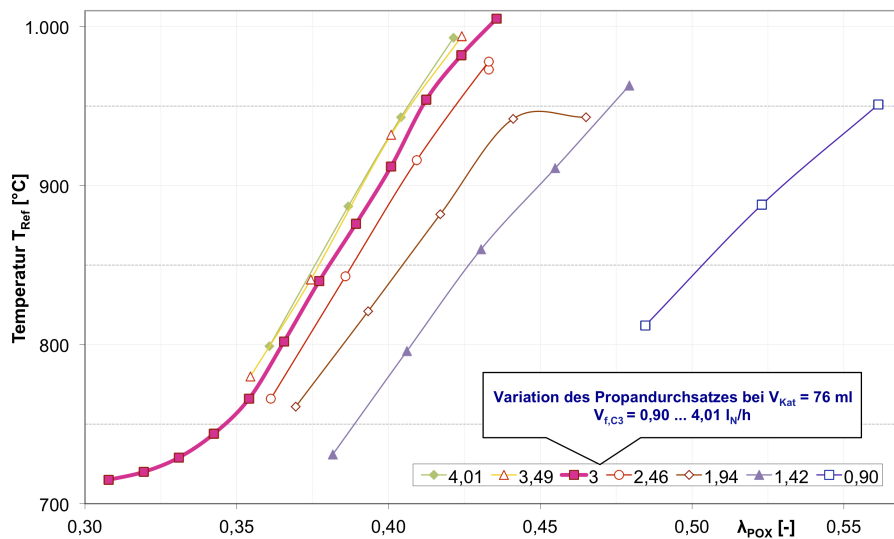


Abbildung 4.6: Experimentelle Reformerausgangstemperatur der partiellen Oxidation von Propan mit Luft

Zur Charakterisierung des Katalysators wurde für jeden untersuchten Propan-durchsatz zunächst ein sicherer Betriebspunkt von $\lambda_{POX} > 0,4$ gewählt, der eine moderate Wärmeentwicklung und zugleich einen sicheren Abstand von der Rußbildungsgrenze gewährleistete. Mit Kenntnis der resultierenden

⁹ Die Raumgeschwindigkeit wird hier berechnet als Reformatgasvolumenstrom im Reformerausgang [l_N/h] geteilt durch das Leerraumvolumen des Katalysators [l]. GHSV: siehe Fußnote ⁴⁾ auf Seite 59.

¹⁰ Katalysatorabmaße: Durchmesser $d = 25,4\text{ mm}$, Länge $L = 150\text{ mm}$.

Temperatur wurde dann die Luftmenge schrittweise abgesenkt, um den Reformierwirkungsgrad zu erhöhen. Abbildung 4.6 zeigt die Reformerausgangstemperatur in Abhängigkeit der Parameter Propandurchsatz (die Zahlenwerte an den Kurven entsprechen dem jeweiligen Propandurchsatz $\dot{V}_{C_3H_8}$ [l_N/min]) und Luftzahl λ_{POX} . Die untersuchten Propandurchsätze weisen jeweils einen Bereich mit einer linearen Abhängigkeit der Temperatursteigerung mit der Luftzahländerung im Bereich von $\Delta T/\Delta \lambda_{POX} = 240\text{--}320\text{ K}/0,1$ auf, der prozesstechnisch sicher zu beherrschen ist. Der Propandurchsatz hat einen moderaten Einfluss auf die Reformerausgangstemperatur, die Temperaturkurven im Bereich $\dot{V}_{C_3H_8} = 3 - 4\text{ l}_N/min$ liegen relativ eng beieinander. Bei zu hoher bzw. zu geringer Luftzahl wird die Abhängigkeit nichtlinear. Ein Teillastbetrieb des Reformers ist nur mit deutlich höherer Luftzahl stabil, um die Wärmeverluste über die Reaktorauswand und die Rohrleitungen zu kompensieren.

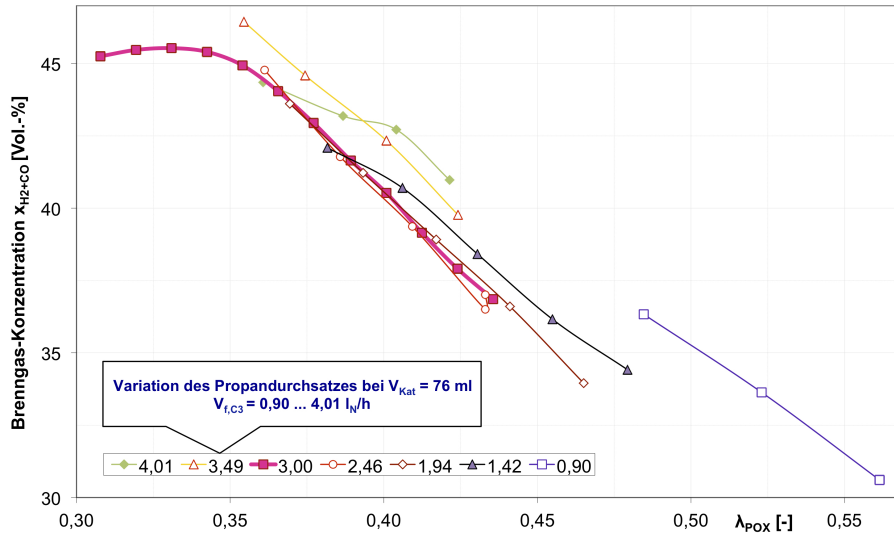


Abbildung 4.7: Experimentelle Synthesegaskonzentration des Refomatgases der partiellen Oxidation von Propan mit Luft

Wie bereits in Kapitel 4.2.1.3 dargelegt, ist die Synthesegasausbeute in der Nähe des stöchiometrischen Grenzwertes $\lambda_{min, C_3-POX} = 0,3$ am größten (Gleichung 4.12), allerdings ist je nach Reformierbauform und -temperatur ein Sicherheitsabstand zur Vermeidung der Rußbildung einzuhalten. Wie Abbildung 4.7 zeigt, konnte eine Synthesegaskonzentration von $x_{H_2+CO} > 45\%$ in einem Betriebsfenster von Propandurchsatz ($\dot{V}_{C_3H_8} = 3 - 3,5\text{ l}_N/min$) und Luftzahl ($\lambda_{POX} = 0,32 - 0,36$) erreicht werden.

Die experimentellen Ergebnisse wurden mit thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen verglichen. Im Luftzahlbereich von $\lambda_{POX} = 0,30 - 0,38$ beträgt die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_{C_3-POX} = 50 - 55\text{ W}^{11}$). Bei höheren Luft-

¹¹ Die angegebene Leistung bezieht sich auf $\dot{n}_{C_3H_8} = 1\text{ mol/h}$ [$\dot{V}_{C_3H_8} = 0,36\text{ l}_N/min$].

zahlen steigt die Reaktionsenthalpie exponentiell ($\Delta_R H_{C_3-POX}(\lambda = 0,55) = 100 \text{ W}$, $\Delta_R H_{C_3-POX}(\lambda = 0,65) = 150 \text{ W}$ ¹¹⁾), bei starker Abweichung vom angestrebten Betriebsbereich sind daher ein Durchgehen der Reaktion und lokale Überhitzung möglich.

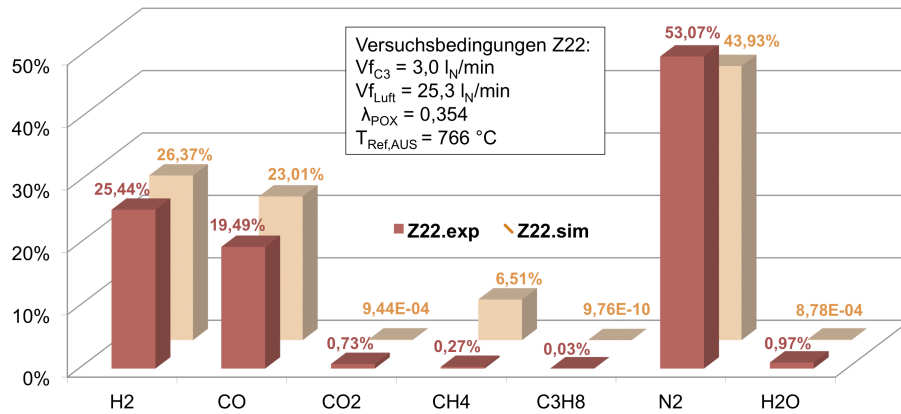


Abbildung 4.8: Reformatgas-Konzentration experimentell und im thermodynamischen Gleichgewicht

Die thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzungen (Abbildung 4.8) entsprechen den experimentellen Ergebnissen für Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Deutliche Unterschiede zwischen Simulation und Experiment sind beim Stickstoffanteil (wurde nicht analytisch erfasst und bildet somit die Summe aller Messfehler) und beim Methangehalt (die Methanisierungsreaktion, siehe Gleichung 4.8, ist stark katalysatorabhängig und lief bei den hier vorgestellten Reformierungsversuchen nur unvollständig ab).

Der Katalysator E1 ist für die partielle Oxidation von Propan mit Luft geeignet. Unter den Versuchsbedingungen des Reformierprüfstandes ist die POX von Propan mit dem eingesetzten Monolithkatalysator im Durchsatzbereich $\dot{V}_{C_3H_8} = 1,4 - 4,0 \text{ lN/min}$ bei Luftzahlen von $0,35 < \lambda_{POX} < 0,45$ unter Einhaltung der Solltemperatur des Katalysators ($700 - 950 \text{ °C}$) möglich.

Für einen 1-kW_{el} -Brennstoffzellenstack mit einem elektrischen Wirkungsgrad von $\eta_{el,Mk100} = 0,31$ (siehe Gleichung 4.35 im nachfolgenden Kapitel 4.3.5 auf Seite 89) kann ein POX-Reformer die erforderliche chemische Eingangsleistung von $\dot{V}_{An} * H_{i,An} = 3,22 \text{ kW}$ mit einem Propanvolumenstrom von $\dot{V}_{C_3H_8} = 2,7 \text{ lN/min}$ bereitstellen ($\lambda_{POX} = 0,35$ bei einer Reformertemperatur $T_{Ref} = 750 \text{ °C}$). Der Reformierwirkungsgrad in diesem Betriebspunkt beträgt $\eta_{Ref,C_3-POX} = 0,743$. Ein höherer Reformierwirkungsgrad unter Einhaltung der Solltemperatur des Katalysators ist bei geringerer Luftzahl möglich, dies erfordert jedoch über einen höheren Propanvolumenstrom die Erzeugung einer höheren Wärmeleistung und damit einen um ca. 40 % höheren chemischen Leistungsbedarf. Eine Übertragung des gemessenen Reformierkennfeldes auf

den Betrieb im Gesamtsystem ist nur bedingt möglich, da mit einer Verschiebung des Temperaturfeldes aufgrund der Einbausituation zu rechnen ist.

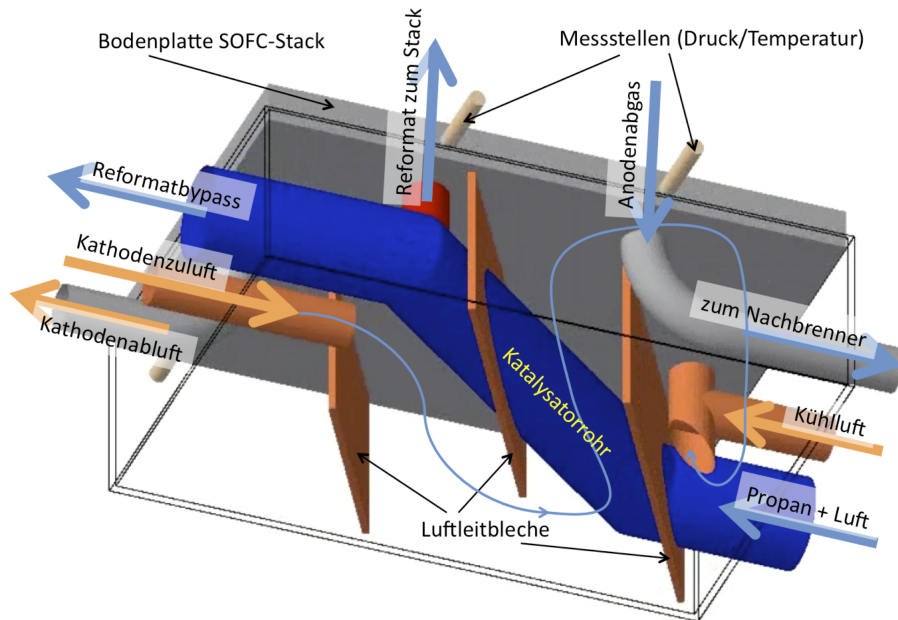


Abbildung 4.9: 3D-Modell der Reformereinheit

Auf Basis dieser experimentellen Ergebnisse wurde eine Reformierungsstufe mit einem angewinkelten Katalysatorrohr in einer Umspülung aus Kathodenzuluft für die SOFC entwickelt (Abbildung 4.9). Die gewinkelte Bauweise und die Durchführungen durch die Wände der Reformerbox dienen zur Kompensation thermischer Spannungen im Gesamtsystem. Ein Bypass ermöglicht das Abführen von Reformatgas am Stack vorbei, falls die Reformierungsstufe nicht im gewünschten Betriebsfenster arbeitet (Rußgefahr insbesondere beim Anfahren). Entlang der Luftleitbleche vorbeigeleitete Kathodenzuluft dient dem Temperatenausgleich im Reformer (Vermeidung von Temperaturspitzen, sog. Hotspots). Die Kathodenzuluft kann dabei mit der Abwärme der Reformierung sowie über die Bodenplatte mit der Abwärme des SOFC-Stacks weiter aufgeheizt werden. Für den Fall zu starker Wärmeentwicklung im Stack wurde eine zusätzliche Kühlluftzufuhr vorgesehen, die die Eingangstemperatur der Kathodenluft in den Stack notfalls kurzfristig absenken kann.

Die Reformereinheit wurde mit dem Katalysatormonolith bestückt und in das Gesamtsystem eingebaut. Abbildung 4.10 zeigt die Reformerbox nach dem Betrieb und der Demontage zu Kontrollzwecken. Die Brenngaszuführung inklusive Reformierung erwies sich als dauerhaft gasdicht, es konnten keine Brandspuren durch ausgetretenes Brenngas und unkontrollierte Verbrennung mit Kathodenluft festgestellt werden.

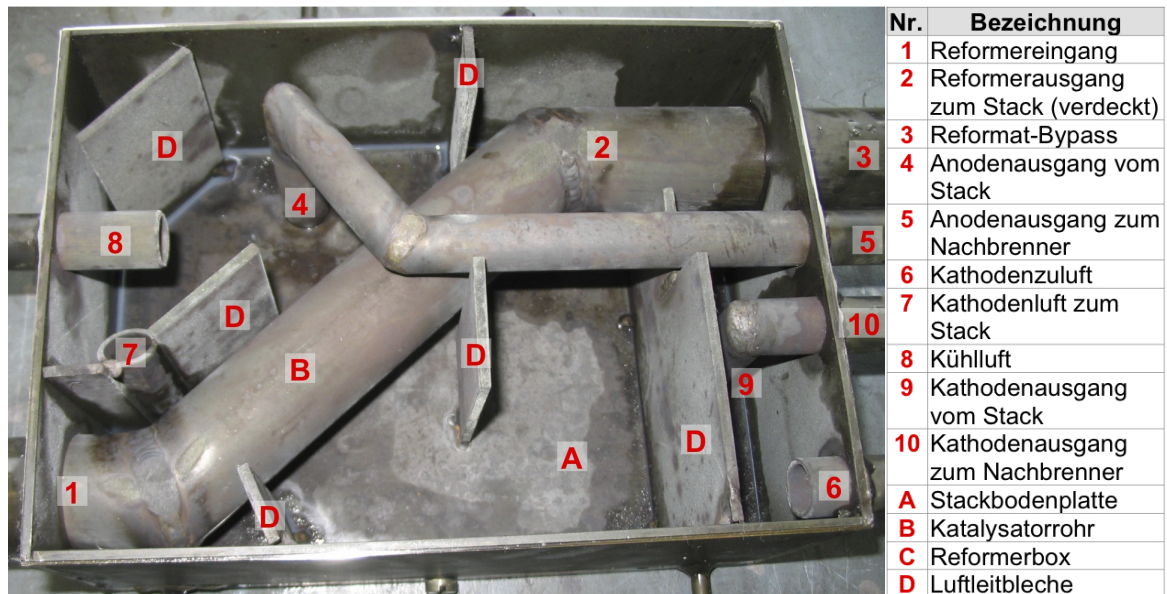


Abbildung 4.10: Reformer-Box des SOFC-Systemdemonstrators

4.3 Brennstoffzelle

Für den SOFC-Systemdemonstrator wurden SOFC-Stacks des Typs Mk100 der Staxera GmbH eingesetzt, die sich zu Projektbeginn noch in der Entwicklung befanden. Für die Dimensionierung der Gesamtsystems wurden zunächst die Leistungsdaten der Einzelzelle herangezogen und auf eine zu erwartende Stackleistung hochskaliert.

4.3.1 Die Brennstoffzelle ESC2 unter Standardbedingungen

Anhand der Angaben des Datenblattes der planaren ESC2-Zellen der H.C. Starck Ceramics GmbH & Co. KG in Selb [H.C. Starck GmbH (2007)] wurde der mögliche Systemwirkungsgrad für ein System mit Synthesegas aus der partiellen Oxidation von Propan mit Luft abgeschätzt. ESC2-Zellen bestehen aus den folgenden funktionalen Schichten:

- Anode (oxidations-/reduktionsfest): poröses NiO/GDC¹²⁾, Schichtdicke $d = (30 - 50) \mu m$,
- Elektrolyt: gasdichtes Yttrium-dotiertes Zirkonoxid (3YSZ¹³⁾), $d = 90 \mu m$,

¹² GDC = Gadolinium-dotiertes Ceroxid als 3-5 μm dicke Schutzschicht zwischen Elektrolyt und der NiO/GDC Funktionsschicht.

¹³ 3YSZ = mit 3 mol.% Y_2O_3 dotiertes ZrO_2 . Vergleiche Kapitel 2.2.1.

- Kathode: poröse Doppelschicht aus Yttrium-dotiertem Zirkonoxid (8YSZ)/LSM¹⁴⁾ und einer LSM-Schicht, $d = (30 - 50) \mu m$.

Die Zelle hat eine Gesamtdicke von $d = (0,14 - 0,19) mm$ und kann bis zu einer maximalen Größe von $200 \times 200 mm^2$ geliefert werden. Besondere Eigenschaften sind eine Betriebstemperatur oberhalb $800^\circ C$, Widerstandsfähigkeit gegenüber Redoxzyklen¹⁵⁾ und brennstoffseitigen Schwefelverunreinigungen (einige ppm H_2S werden toleriert) sowie eine hohe mechanische Festigkeit [H.C. Starck GmbH (2009)].

4.3.1.1 Spannungs-Stromdichte-Kennlinie unter Standardbedingungen

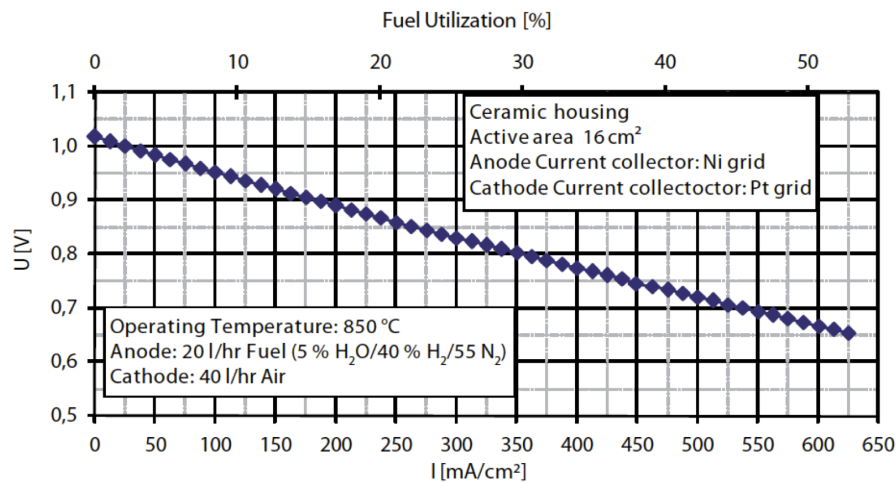


Abbildung 4.11: U-i-Kennlinie (Standard-H2) der ESC2-Zelle [H.C. Starck GmbH (2007)]

Abbildung 4.11 zeigt die Leistungskurve der ESC2-Zelle unter standardisierten Bedingungen¹⁶⁾ [H.C. Starck GmbH (2007)]. Die theoretische Ruhespannung (Anwendung der Nernst-Gleichung 3.26 auf die gegebene Gaszusammensetzung) beträgt $U_{OCV, Standard-H2} = 1,027 V$ und wird hier mit guter Kontaktierung erreicht. Bei Stromfluss durch die Zelle verringert sich die Spannung aufgrund der inneren Zellwiderstände, wie im Kapitel 3.2.4 erläutert. Aus der Kennlinie lassen sich folgende charakteristische Leistungsparameter der Zelle ermitteln:

- maximale flächenspezifische Zelleistung $(P/A)_{max}$,

¹⁴ LSM = Lanthan-Strontium-Manganat der Formel $La_xSr_yMnO_3$.

¹⁵ Oxidations-Reduktions-Zyklen wurden in Kapitel 2.2.2 erläutert.

¹⁶ Die Standardversuchsbedingungen sind eine Betriebstemperatur von $850^\circ C$, ein flächenbezogener Anodengasvolumenstrom von $\dot{v}_{An} = 20,83 ml_N/min \cdot cm^2$, bei einer Zusammensetzung von $H_2 : N_2 : H_2O = 40 : 55 : 5 Vol. - \%$ und ein flächenbezogener Kathodenvolumenstrom von $\dot{v}_{Ka} = 41,67 ml_N/min \cdot cm^2$. Unter diesen Bedingungen erhaltene Kennwerte werden nachfolgend mit Standard-H2 gekennzeichnet.

- maximale Brenngasausnutzung FU_{max} ,
- kathodenseitiger Luftüberschuss $\lambda_{Ka, max}$,
- maximaler Zellwirkungsgrad $\eta_{el, max}$,
- flächenbezogener elektrochemischer Zellwiderstand ASR.

Diese Brennstoffzellenparameter werden im Folgenden erläutert und für die Betriebsbedingungen „Standard-H2“ berechnet.

Die maximale flächenspezifische Zelleistung

der ESC2-Zelle wird durch die untere Grenze der Betriebsspannung festgelegt ($i_{max} = 0,625 \text{ A/cm}^2$ bei $U_{Zelle, min} = 0,65 \text{ V}$). Sie beträgt

$$\begin{aligned} (P/A)_{ESC2-Standard-H2, max} &= U_{Zelle, min} * i(U_{Zelle, min}) \\ &= 0,65 \text{ V} * 0,625 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} = 0,406 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \end{aligned} \quad (4.14)$$

und dient nachfolgend als Grundlage für die Berechnung der Leistung unterschiedlicher Zellgrößen (hier $P_{ESC2-Standard-H2, max} = 6,5 \text{ W}$ für 16 cm^2 aktive Zellfläche).

Die maximale Brenngasausnutzung FU

berechnet sich aus der Stromstärke:

$$I_{max} = i_{max} * A = 0,625 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} * 16 \text{ cm}^2 = 10,0 \text{ A} \quad (4.15)$$

und dem spezifischen Wasserstoffbedarf nach Gleichung 3.28:

$$FU_{ESC2-Standard-H2, max} = \frac{\dot{V}_{H_2, Verbrauch}}{\dot{V}_{H_2, Einsatz}} = \frac{6,974 \frac{\text{ml}_N H_2}{\text{min} * \text{A}} * 10 \text{ A}}{133,3 \frac{\text{ml}_N H_2}{\text{min}}} = 0,523 \quad (4.16)$$

Der kathodenseitige Luftüberschuss λ_{Ka}

ist der Quotient aus der mit der Kathodenluft zugeführten Sauerstoffmenge (flächenbezogen: $\dot{v}_{O_2} = 8,72 \text{ ml}_N / \text{min} * \text{cm}^2$) und dem spezifischen Sauerstoffbedarf nach Gleichung 3.32:

$$\lambda_{Ka, ESC2-Standard-H2} = \frac{\dot{V}_{O_2, Einsatz}}{\dot{V}_{O_2, Verbrauch}} = \frac{666 \frac{\text{ml Luft}}{\text{min}} * 0,2095 \frac{\text{ml } O_2}{\text{ml Luft}}}{3,48 \frac{\text{ml } O_2}{\text{min} * \text{A}} * 10 \text{ A}} = 4,01 \quad (4.17)$$

Aufgrund des deutlichen Luftüberschusses kann die Änderung der Nernst-Spannung durch Sauerstoffverbrauch kathodenseitig vernachlässigt werden. Für den Systembetrieb bedeutet eine hohe Luftmenge zusätzlichen Energiebedarf für das Kathodenluftgebläse und die Luftvorwärmung auf Kathodeneintrittstemperatur.

Der maximale Zellwirkungsgrad η_{el}

wird auf den Heizwert H_i des eingesetzten Brenngases (Wasserstoff) bezogen. Vom chemischen Energieeintrag $P_{chem} = 24 W$ werden entsprechend der Brenngasausnutzung $FU = 52,3\%$ umgesetzt. Die Reaktionsenthalpie der Oxidation von $\dot{V}_{H_2} = 69,74 \text{ ml}_N H_2/\text{min}$ teilt sich in die elektrische Leistung ($P_{el} = 6,5 W$) und einen Wärmestrom ($\dot{Q} = 6,6 W$) auf. Der maximale Zellwirkungsgrad beträgt:

$$\eta_{el, ESC2-Standard-H_2} = \frac{\text{erzeugte elektrische Leistung}}{\text{zugeführte chemische Leistung}} = \frac{6,5 W_{el}}{24 W_{th}} = 0,271 \quad (4.18)$$

Der flächenbezogene elektrochemische Zellwiderstand ASR

umfasst die Summe der Zellwiderstände bei der elektrochemischen Umsetzung sowie der Stromableitung (vergleiche Kapitel 3.2.4). Er wird aus der Differenz von Nernst-Spannung und Zellspannung bei Änderung der Last ermittelt. In der Praxis wird er zumeist aus dem Anstieg im linearen Teil der Kennlinie berechnet¹⁷⁾. Aus der Abbildung 4.11 ergibt sich:

$$ASR_{ESC2-Standard-H_2} = \frac{\Delta U}{\Delta i} = \frac{800 - 700 \text{ mV}}{537 - 350 \text{ mA/cm}^2} = 535 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2 \quad (4.19)$$

In diesem Wert ist allerdings der thermodynamisch bedingte Anteil für die Verringerung der Nernst-Spannung durch den Stoffumsatz enthalten (vergleiche Kapitel 3.2.2). Um ausschließlich den material- und produkttechnisch basierten Zellwiderstand zu erfassen, ist davon die konzentrationsbedingte Spannungsabnahme abzuziehen. Die Zusammensetzung des Anodenabgases am Endpunkt der Kurve aus Abbildung 4.11 berechnet sich aus der Differenz von Einsatz und Verbrauch¹⁸⁾:

$$x_{H_2, AUS} = \frac{\dot{n}_{H_2, EIN} - \dot{n}_{H_2, Verbrauch}}{\dot{n}_{AUS}} = \frac{\dot{V}_{H_2, EIN} - \dot{V}_{H_2, Verbrauch}}{\dot{V}_{AUS}}$$

¹⁷⁾ Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit späteren Stackdaten wird hier der Bereich zwischen 0,8 und 0,7 V als linearer Teil der Kennlinie ausgewählt.

¹⁸⁾ Auf der Anodenseite kann von einer Reaktion ohne Molzahlveränderung ausgegangen werden: $\dot{n}_{An, EIN} = \dot{n}_{An, AUS}$.

$$x_{H_2,AUS} = \frac{(133,3 - 69,7) \text{ ml } H_2/\text{min}}{333,3 \text{ ml } BG/\text{min}} = 0,1909 \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} x_{H_2O,AUS} &= \frac{\dot{n}_{H_2O,EIN} + \dot{n}_{H_2O,Prod.}}{\dot{n}_{AUS}} = \frac{\dot{V}_{H_2O,EIN} + \dot{V}_{H_2O,Prod.}}{\dot{V}_{AUS}} \\ &= \frac{(16,7 + 69,7) \text{ ml } H_2/\text{min}}{333,3 \text{ ml } BG/\text{min}} = 0,2591 \end{aligned} \quad (4.21)$$

Das am Endpunkt der Zellkennlinie aus Abbildung 4.11 ($i = 625 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $U_{Zelle} = 0,65 \text{ V}$) von 8:1 im Anodeneingang auf ca. 3:4 im Anodenausgang verringerte Verhältnis von Wasserstoff zu Wasser verändert die Nernst-Spannung von $U_{OCV,EIN} = 1,027 \text{ V}$ über der Länge des Anodenkanals auf $U_{OCV,AUS} = 0,911 \text{ V}$. Durch Integration der Spannung über der Stromstärke nach Gleichung 3.35 erhält man die mittlere Nernst-Spannung für den Betrieb bei $i = 625 \text{ mA}/\text{cm}^2$:

$$\tilde{U}_{OCV} = 0,960 \text{ V} \quad (4.22)$$

Die konzentrationsbedingte Spannungsabnahme zwischen Anodenein- und -ausgang beträgt $\Delta U_{OCV} = 67 \text{ mV}$ (ca. 6,5 % von $U_{Nernst,EIN}$). Sie ist mit dem gesamten Spannungsunterschied in der Kennlinie zwischen $0 < i < i_{max} = 625 \text{ mA}/\text{cm}^2$ von $\Delta U_{ges,ESC2,850^\circ\text{C}} = 377 \text{ mV}$ zu vergleichen. Der material- und produktbasierte Spannungsabfall beträgt nach Abzug der konzentrationsbedingten Spannungsverluste im Endpunkt $\eta_{i-ESC2,korr.} = 310 \text{ mV}$. Der innere Widerstand der ESC2-Zelle mit 16 cm^2 aktiver Fläche berechnet sich aus dem Quotienten von Spannungsverlust und Stromstärke bei 850°C :

$$R_{i,ESC2-Standard-H2} = \frac{\Delta U}{I} = \frac{310 \text{ mV}}{10 \text{ A}} = 31 \text{ m}\Omega \quad (4.23)$$

Für die U-i-Kennlinie unter den Standardversuchsbedingungen in Abbildung 4.11 ergibt sich ein materialtechnischer Innenwiderstand von $R_{i,ESC2-PI} = 31 \text{ m}\Omega$, die charakteristischen Zellparameter sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Der korrigierte flächenbezogene Zellwiderstand:

$$\begin{aligned} ASR_{ESC2-Standard-H2,850^\circ\text{C}}^* &= \\ R_{i,ESC2-PI} * A &= 31 \text{ m}\Omega * 16 \text{ cm}^2 = 496 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2 \end{aligned} \quad (4.24)$$

ist um 7,3 % niedriger als der aus dem negativen Kurvenanstieg berechnete Wert nach Gleichung 4.19. Der flächenbezogene Zellwiderstand ASR^* setzt sich aus der Summe der in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Widerstände η_Ω , η_{act} und η_{Diff} zusammen und gilt als Maß für den erreichten Stand der Material-

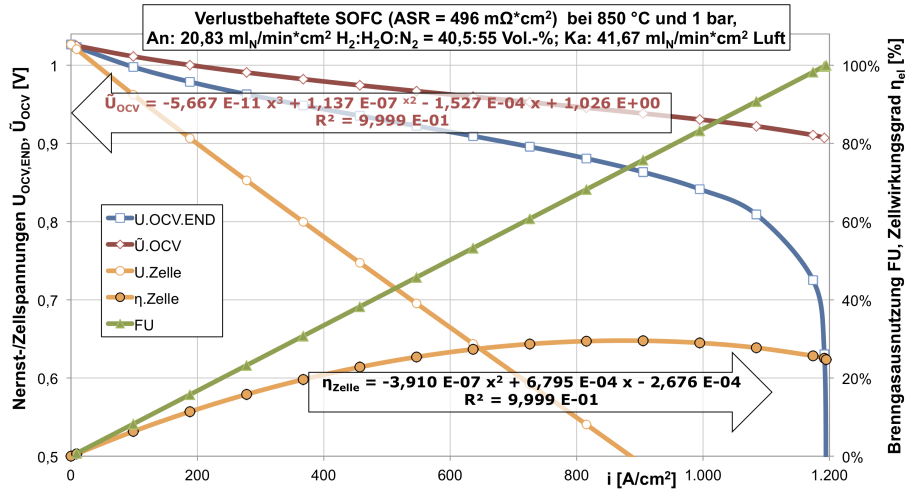


Abbildung 4.12: Nernst- sowie Zellspannung, Brenngasausnutzung und Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle mit dem Innenwiderstand von $R_i = 31 \text{ m}\Omega$ ($A_{\text{Zelle}} = 16 \text{ cm}^2$, Standard-H₂-Betrieb)

Produkt- und Fertigungsoptimierung der ESC2-Brennstoffzelle.

Mit Hilfe der Parameter Nernst-Spannung U_{Nernst} , Spannungsverringern durch Konzentrationsänderung ΔU_{OCV} , korrigierter flächenbezogener Zellwiderstand ASR^* und Zellfläche A_{Zelle} lässt sich die Zelleistung für eine gegebene Stromdichte i berechnen:

$$P_{\text{Zelle}} = (U_{\text{Nernst}} - \Delta U_{\text{OCV}} - \text{ASR}^* \cdot i) \cdot i \cdot A_{\text{Zelle}} \quad (4.25)$$

Für den Endpunkt der Kennlinie einer ESC2-Zelle mit einer aktiven Fläche von $A_{\text{Zelle}} = 16 \text{ cm}^2$ in Abbildung 4.11 ergibt sich:

$$\begin{aligned} P_{\text{ESC2-Standard-H}_2, \max} &= (1,027 \text{ V} - 0,067 \text{ V} - 0,496 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot 0,625 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}) \\ &\quad \cdot 0,625 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \cdot 16 \text{ cm}^2 = 6,5 \text{ W} \end{aligned} \quad (4.26)$$

Abbildung 4.13 zeigt für die Standard-H₂-Kennlinie der ESC2-Zelle (Abbildung 4.11) die Ausnutzung der mit dem Wasserstoff zugeführten Heizleistung von $P_{\text{chem}} = 24 \text{ W}$ bei maximaler Leistungsdichte:

- $P_{\text{chem}, \text{Abgas}} = 11,44 \text{ W}$ werden in der Brennstoffzelle nicht umgesetzt und mit dem Anodenabgas ausgetragen ($1 - \eta_{\text{el}} = 47,7 \% v. P_{\text{chem}}$),
- $P_{\text{el}} = 6,5 \text{ W}$ elektrische Leistung werden bei der elektrochemischen Oxidation erzeugt ($\eta_{\text{el}, \text{ESC2}} = 27,1 \% v. P_{\text{chem}}$),
- $\dot{Q}_{T \cdot \Delta S} = 2,29 \text{ W}$ Wärmeleistung entstehen als Nebenprodukt der elek-

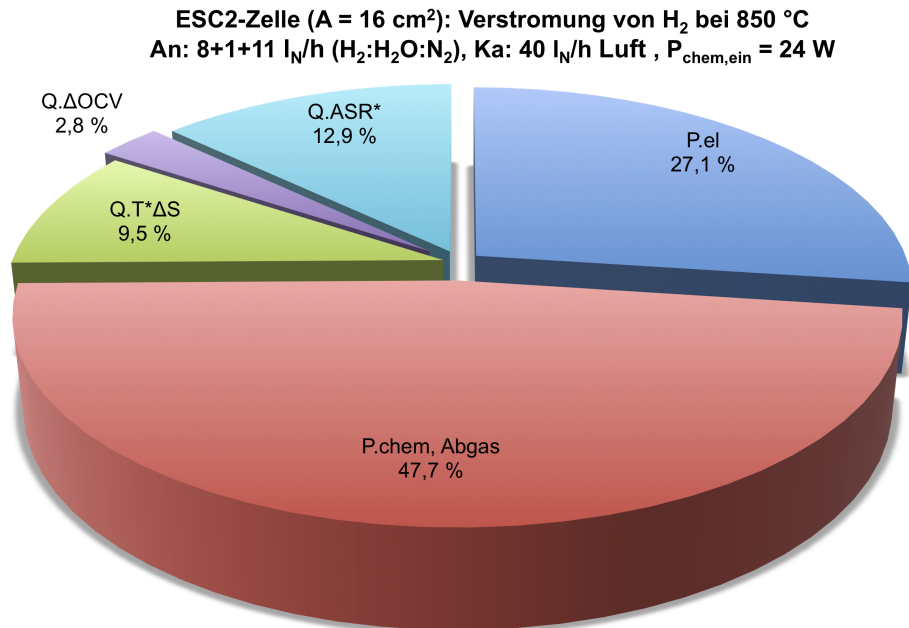


Abbildung 4.13: Aufteilung der chemischen Leistung in einer ESC2-Zelle, Wasserstoffverstromung bei $850 \text{ }^\circ\text{C}$, Daten aus [H.C. Starck GmbH (2007)]

trochemischen Oxidation von $\dot{V}_{\text{H}_2} = 69,74 \text{ ml}_\text{N}/\text{min}$ (Differenz aus Gibbs-Energie und Reaktionsenthalpie nach Gleichung 3.4, $\hat{=} 9,5 \text{ } \%$ v. P_{chem}),

- $\dot{Q}_{\Delta U_{\text{OCV}}} = 0,67 \text{ W}$ Wärmeleistung entstehen durch konzentrationsbedingte Spannungsverluste während der elektrochemischen Oxidation ($\hat{=} 2,8 \text{ } \%$ v. P_{chem}),
- $\dot{Q}_{\text{ASR}^*} = 3,10 \text{ W}$ Wärmeleistung wird durch die inneren Widerstände der Brennstoffzelle erzeugt ($\hat{=} 12,9 \text{ } \%$ v. P_{chem}).

Der maximale Wirkungsgrad einer ESC2-Zelle mit einem materialtechnischen Innenwiderstand von $R_{i, \text{ESC2-PI}} = 31 \text{ m}\Omega$ unter Standard- H_2 -Bedingungen beträgt $\eta_{\text{el}} = 29,5 \text{ } \%$ bei entsprechend hoher Brenngasausnutzung von $FU = 72,8 \text{ } \%$ (Kurvenmaximum von η_{Zelle} in Abbildung 4.12 im Betriebspunkt: $i = 869 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bei $U_{\text{Zelle}} = 0,51 \text{ V}$). Im Kapitel 4.3.5 wird erläutert, dass der eingesetzte SOFC-Stack Mk100 in diesem Betriebspunkt aufgrund der geringen Zellspannung nicht dauerhaft betrieben werden kann.

4.3.2 Systemspezifische Dimensionierung eines SOFC-Stacks

Die elektrische Leistung des Stacks im Zusammenspiel mit den anderen Systemkomponenten gibt die mögliche Systemleistung des SOFC-Systemdemonstrators

vor. Der SOFC-Stack befand sich zum Zeitpunkt der Antragstellung noch in der Entwicklung und detaillierte Leistungsparameter waren noch nicht verfügbar.

Wünschenswert ist eine Stack-Dimensionierung anhand der kundenspezifischen Anforderungen an das Gesamtsystem. Dazu kann die Dimensionierung anhand einfacher Gleichungen für die Zellenzahl und die Zellfläche erfolgen. Die Zellenzahl n ergibt sich aus der Lastanforderung für die Ladespannung, zu der entsprechend viele Zellen elektrisch in Reihe geschaltet werden müssen. Die benötigte Stromstärke kann über die Dimensionierung der Zellfläche A_{Zelle} erreicht werden. Beide Werte lassen sich für die Kopplung eines portablen SOFC-Systems mit einer typischen Fahrzeugbatterie aus den Ladeanforderungen nach DIN 50342 ermitteln, beispielhaft abgeschätzt auf Basis der Analyse der Standard-H₂-Kennlinie aus Abbildung 4.11. Leistungsverluste innerhalb des SOFC-Stapels bleiben hierbei zunächst unberücksichtigt.

$$n = \frac{U_{Lade}}{U_{Zelle}} = \frac{14,4 \text{ V}}{0,65 \text{ V}} = 22,2 \quad (4.27)$$

$$A_{Zelle} = \frac{I_{Lade}}{i_{Zelle}} = \frac{12,5 \text{ A}}{0,625 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}} = 20,0 \text{ cm}^2 \quad (4.28)$$

In der Tabelle 4.2 sind die Auslegungsparameter eines SOFC-Stacks auf Basis der ESC2-Zelle jeweils für die Versorgung einer PkW- und einer LkW-Batterie angegeben.

Parameter	PkW-Batterie	LkW-Batterie
Batteriekapazität k_{20} [Ah]	50	200
Ladespannung [V]	14,4	28,8
Anzahl ESC2-Brennstoffzellen	23	45
Ladestrom [A]	12,5	50
ESC2-Zellfläche [cm ²]	20,0	80,0
Stackleistung [W]	186,9	1.462,5
Batterieladezeit bis zum Ladezustand 90 % [h]	4,0	4,0

Tabelle 4.2: Dimensionierung eines planaren Brennstoffzellenstapels nach Lastanforderung

Durch Zwischenschalten eines Spannungs-Wandlers zwischen Brennstoffzelle und Batterie erhält man einen höheren Freiheitsgrad hinsichtlich der Zellgröße und -anzahl, zugleich aber einen erhöhten Systemaufwand mit einem weiteren Bauteil mit eigener Leistungscharakteristik und eigenem Leistungsverlust. Dieser Aufwand muss zumeist in Kauf genommen werden, weil das Stackde-

sign vorwiegend nach den inneren Anforderungen an die einzelnen Elemente des Stacks wie mechanische Stabilität, Temperatur- und Gasverteilung, Gasdichtigkeit, Kompaktheit etc. und den gegebenen Produktionsmöglichkeiten ausgerichtet wird.

4.3.3 Die Brennstoffzelle ESC2 im Betrieb mit Propan-POX-Reformat

Im Demonstratorprojekt wurden Leistungskurven sowie Impedanzmessungen von ESC2-Zellen mit simuliertem POX-Reformat von Propan aufgenommen [Otterstedt (2006)], die Kennlinien sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Als simuliertes POX-Reformat wurde ein Synthesegasanteil im Anodeneingang von ca. 45 % und ein $H_2 : CO$ -Verhältnis von 1:1 verwendet, abgeschätzt aus der thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtung der Reformierung (vergleiche Kapitel 4.2.1.3). Es wurden die Unterschiede in der Verstromung von Reformatgas im Vergleich zum Standard-H₂-Betrieb (Abschnitt 4.3.1) untersucht und Einflussgrößen für den Betrieb im Demonstrator quantifiziert.

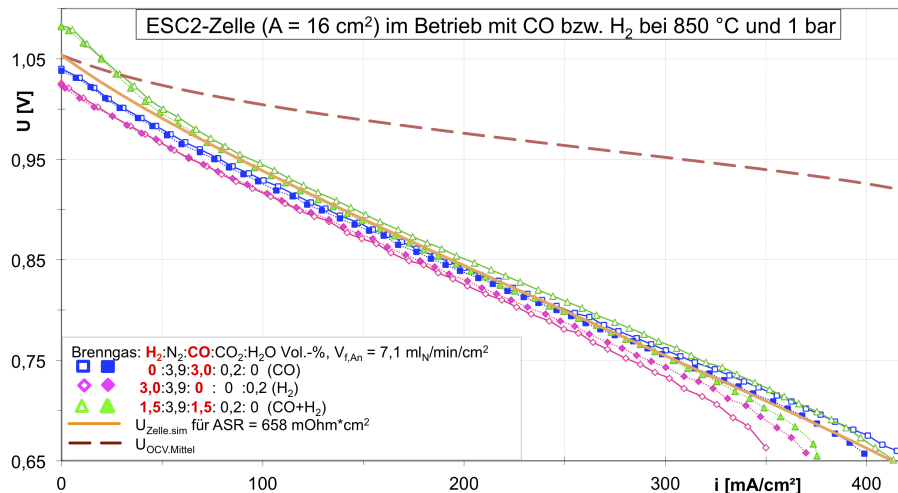


Abbildung 4.14: Spannungs-Stromdichte-Kennlinien für die Oxidation von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einer ESC2-Zelle (jeweils zwei Einzelzellen unter gleichen Bedingungen)

In Abbildung 4.14 werden die Kennlinien für die Verstromung von Wasserstoff mit der für Kohlenmonoxid sowie einem 1:1-Gemisch aus beiden Brenngasen verglichen. Es ist keine Präferenz in der elektrochemischen Oxidation eines Brenngases erkennbar. Die U-i-Kurve mit gleichen Anteilen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff (dreieckige Kurvenpunkte) liegt etwas oberhalb der Kennlinien für die Einzelgase innerhalb der Messgenauigkeit des Prüfstandes. Die fehlende Präferenz konnte später auf Stackebene bestätigt werden.

(siehe Abbildung 4.22 in Kapitel 4.3.5) und führt zu der Annahme einer vergleichbaren Aktivität der elektrochemischen Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid im projektrelevanten Betriebsbereich.

Die Brenngasmenge wurde zur Erhöhung der Brenngasausnutzung um ca. ein Drittel gegenüber dem Standard-H2-Betrieb auf $\dot{V}_{H_2+CO} = 48 \text{ ml}_N/\text{min}$ (flächenbezogen $\dot{v}_{H_2+CO} = 3 \text{ ml}_N/\text{min} \cdot \text{cm}^2$) verringert. Die Mindestspannung von $U_{Zelle} = 0,65 \text{ V}$ wurde bei einer Stromdichte zwischen $350 \leq i_{max} \leq 425 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (Mittelwert $\tilde{i}_{max} = 389 \text{ mA}/\text{cm}^2$) erreicht, unter Standard-H2-Bedingungen betrug die Zellspannung $U_{ESC2-Standard-H2} (i = 390 \text{ mA}/\text{cm}^2) = 0,78 \text{ V}$ und die Zelleistung lag um 20 % höher.

Zum Kennlinienende hin fällt die Kurvenschar aus Abbildung 4.14 stärker ab, was auf eine beginnende Diffusionshemmung, d. h. eine partielle Unterversorgung mit Brennstoff, hinweist. Es wurde die Brenngasausnutzung:

$$FU_{ESC2} = \frac{6,97 \frac{\text{ml } H_2}{\text{min} \cdot A} * i \left[\frac{A}{\text{cm}^2} \right]}{3 \frac{\text{ml } H_2}{\text{min} \cdot \text{cm}^2}} = 0,903 \pm 0,086 \quad (4.29)$$

erreicht. Der lineare Bereich der Kennlinie reicht bis zu einer Stromdichte von ca. $i \approx 300 \text{ mA}/\text{cm}^2$, der negative Anstieg der Kurvenschar liegt im Bereich $0,79 \leq ASR \leq 0,90 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Das Konzentrationsverhältnis zwischen Reaktanden und Reaktionsprodukten auf der Anodenseite (vergleiche die Berechnungsgleichungen 4.20 und 4.21) von ursprünglich 42 : 3 ($U_{OCV,EIN} = 1,054 \text{ V}$) verschiebt sich in Richtung der Reaktionsprodukte:

$$x_{H_2+CO,AUS} = \frac{\dot{V}_{H_2+CO,EIN} - \dot{V}_{H_2+CO,Verbrauch}}{\dot{V}_{AUS}}$$

$$x_{H_2+CO,AUS} = \frac{3 \frac{\text{ml } H_2+CO}{\text{min} \cdot \text{cm}^2} - (6,97 * 0,389) \text{ ml } H_2/\text{min}}{7,14 \frac{\text{ml } BG}{\text{min} \cdot \text{cm}^2}} \hat{=} 0,0404 \quad (4.30)$$

$$x_{H_2O+CO_2,AUS} = \frac{\dot{V}_{H_2O+CO_2,EIN} + \dot{V}_{H_2O+CO_2,Produktion}}{\dot{V}_{AUS}}$$

$$x_{H_2O+CO_2,AUS} = \frac{0,214 \frac{\text{ml } H_2O+CO_2}{\text{min} \cdot \text{cm}^2} + (6,97 * 0,389) \text{ ml } H_2/\text{min}}{7,14 \frac{\text{ml } BG}{\text{min} \cdot \text{cm}^2}} \hat{=} 0,4097 \quad (4.31)$$

Im Anodenausgang beträgt das Verhältnis zwischen Brenngasen und Reaktionsprodukten 1 : 14, verbunden mit einer Verringerung der theoretischen Ruhespannung von $U_{OCV,EIN} = 1,054 \text{ V}$ auf $U_{OCV,AUS} = 0,814 \text{ V}$ (arithmetischer Mittelwert: $\tilde{U}_{OCV,0-300 \text{ mA}/\text{cm}^2} = 0,934 \text{ V}$). Am Spannungsverlust über der gesamten Kennlinie von ca. 400 mV hat die konzentrationsbedingte Abnahme

der Nernst-Spannung ($\Delta U_{OCV} = 120 \text{ mV}$) einen Anteil von ca. 30 %. Nach Abzug des Einflusses der Brenngaszusammensetzung ergibt sich der ausschließlich material- und fertigungstechnisch bedingte Spannungsverlust der ESC2-Zelle von $\eta_{ESC2, \text{kor.}} = 284 \text{ mV}$ im betrachteten Betriebspunkt ($\dot{v}_{H_2} \text{ bzw. } CO = 3 \text{ ml}_N/\text{min} \cdot \text{cm}^2$, $T = 850^\circ\text{C}$, $i_{\text{max}} = 389 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $U_{\text{Zelle}} = 0,65 \text{ V}$).

Der Brenngasdurchsatz¹⁹⁾ wurde im Bereich von $\dot{V}_{BG}/A = 7 - 14 \text{ ml}_N/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ variiert ($\dot{V}_{H_2}/A = 3 - 6 \text{ ml}_N/\text{min} \cdot \text{cm}^2$, $H_2 : H_2O = 42 : 3$), die resultierenden U-i-Kennlinien sind in Abbildung 4.15 dargestellt.

Bei höherem Brenngasdurchsatz wird die U-i-Kurve flacher und es lässt sich

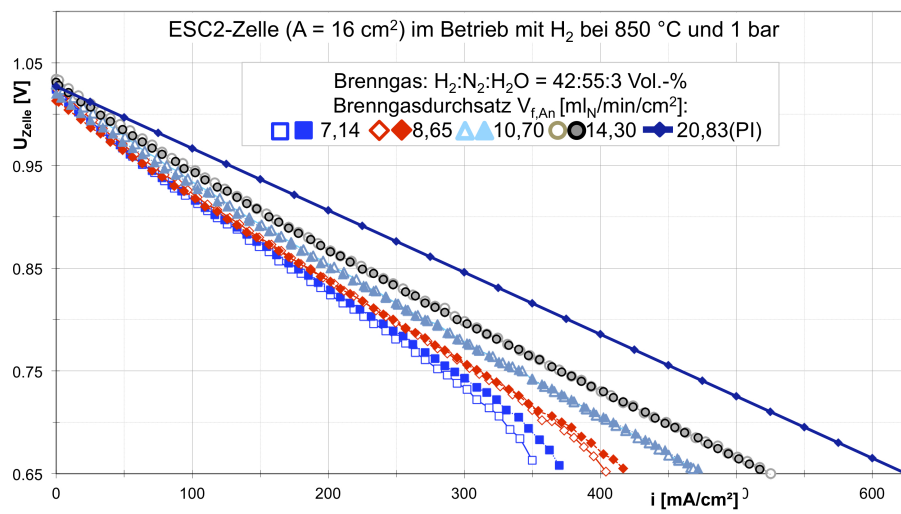


Abbildung 4.15: Spannungs-Stromdichte-Kennlinien bei Variation des Brenngasdurchsatzes in einer ESC2-Zelle (jeweils 2 Einzelzellen unter gleichen Bedingungen)

eine höhere elektrische Leistung erzielen. Die höchste in dieser Versuchsreihe ermittelte Stromdichte betrug $i_{\text{max}, \text{ESC2-BG}} = 525 \text{ mA}/\text{cm}^2$, das entspricht 84 % der im Standard-H2-Versuch erreichten maximalen Stromdichte.

Die im Abschnitt 4.3.1.1 erläuterten charakteristischen Zellparameter sind für die Versuchsserie in der Abbildung 4.16 dargestellt (Wasserstoffanteil im Brenngas: $x_{H_2} = 42 \text{ Vol.} - \%$). Die maximale Brenngasausnutzung liegt im Bereich $61,1 \leq FU_{\text{ESC2-BG}} \leq 83,6 \%$ und damit deutlich höher als im Standard-H2-Versuch ($FU_{\text{ESC2-Standard-H2}} = 52,3 \%$ nach Gleichung 4.16). Der elektrische Zellwirkungsgrad erhöht sich mit höherem Gasdurchsatz auf $44,1 \geq \eta_{\text{ESC2-BG}} \geq 31,7 \%$ (Vergleichswert: $\eta_{\text{ESC2-Standard-H2}} = 27,1 \%$, siehe Gleichung 4.18). Es zeigt sich eine deutliche Gegenläufigkeit der beiden Parameter Leistungsdichte und Brenngasausnutzung, die für den Einsatz im Brenn-

¹⁹⁾ Die Kennwerte der Versuchsreihe zur Variation des Brenngasdurchsatzes werden mit BG gekennzeichnet. Die Vergleichswerte aus dem Standard-H2-Betrieb erhalten zur Unterscheidung den Zusatz PI.

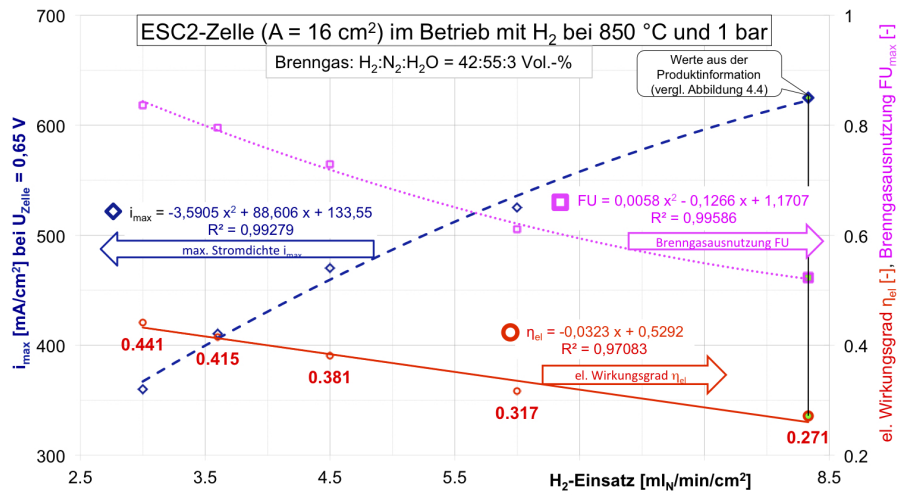


Abbildung 4.16: Stromdichte, Brenngasausnutzung und Wirkungsgrad der ESC2-Zelle in Abhängigkeit vom Wasserstoffdurchsatz, Vergleichswerte aus Abbildung 4.11, [H.C. Starck GmbH (2007)]

stoffzellensystem einen Kompromiss zwischen möglichst geringer Zellfläche und möglichst hohem elektrischen Wirkungsgrad erfordert.

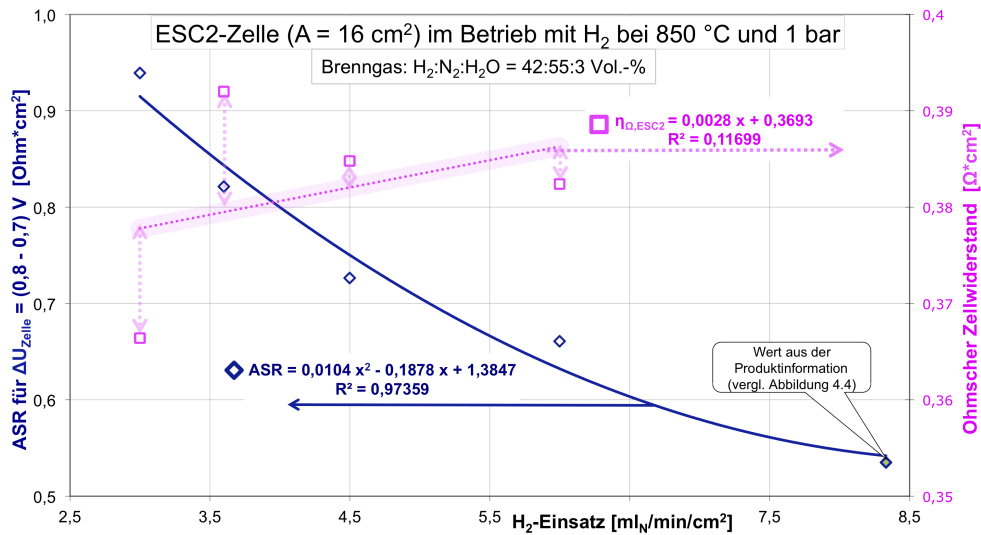


Abbildung 4.17: Flächenbezogener Zellwiderstand und ohmscher Teilwiderstand einer ESC2-Zelle bei 850 °C in Abhängigkeit vom Wasserstoffdurchsatz, Vergleichswert aus Abbildung 4.11, [H.C. Starck GmbH (2007)]

Der flächenbezogene Zellwiderstand ASR aus dem Spannungsabfall im Bereich $0,7 \leq \Delta U_{\text{linear}} \leq 0,8 \text{ V}$ der U-i-Kennlinien von Abbildung 4.16 ist um so größer, je geringer der Brenngasdurchsatz ist (Abbildung 4.17). Mit dieser

Abhängigkeit vom Brenngasdurchsatz ist er als universelle Kenngröße für die Systemauslegung nicht einsetzbar. Am geringsten ist der flächenbezogene Zellwiderstand bei hohem Brenngasdurchsatz unter Standard-H₂-Bedingungen. Die überproportionale Zunahme mit geringerer Brenngasmenge weist auf einen zunehmenden Diffusionswiderstand der Zelle bei Brenngasverarmung hin (vergleiche Kapitel 3.2.4.3).

Während der Versuchsserie wurden zeitgleich Impedanzmessungen durchgeführt [Otterstedt (2006)], aus dem Nullpunktdurchgang kann der ohmsche Anteil des Zellwiderstandes (Kapitel 3.2.4.1) abgelesen werden (siehe Abbildung 4.17: $\eta_{\Omega,ESC2} \approx 380 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ ²⁰). Beim Vergleich des Ionenleitwiderstandes des Elektrolyten 3YSZ:

$$\eta_{\Omega,3YSZ} = d * \sigma * A = 90 \text{ }\mu\text{m} * 2,54 \frac{\text{S}}{\text{m}} * 16 \text{ cm}^2 = 366 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2 \quad (4.32)$$

mit dem ohmschen Widerstand der ESC2-Zelle ergibt sich ein Anteil von 95 % am ohmschen Zellwiderstand aus den Impedanzmessungen. Lediglich 5 % des ohmschen Widerstandes der ESC2-Zelle entfallen demnach auf Kontaktwiderstände bzw. Leitungswiderstände in den Elektroden (vergl. Kapitel 3.2.4.1 auf Seite 52). Der Anteil des Ionenleitwiderstandes des Elektrolyten am flächenbezogenen Zellwiderstand ASR beträgt je nach Versuchspunkt zwischen 40 und 55 % (Im Standard-H₂-Versuch über 65 %) und ist demnach das Hauptverlustglied bei der Stromerzeugung in der ESC2-Zelle.

4.3.4 Der Mk100-Stack unter Standardbedingungen

Auf Basis von ESC2-Zellen (aktive Zellfläche: $A_{Zelle} = 9 * 9 \text{ cm}^2$) wurde im Verlaufe des Demonstratorprojektes die später verwendete Stackgeneration Mk100 für kompakte stationäre und mobile Anwendungen entwickelt und in unterschiedlichen Entwicklungsstufen ausgeliefert. Zunächst wurden 60-Ebenen-Stacks mit einer avisierten Leistung von einem Kilowatt - tatsächlich erreicht wurden $P_{el,Mk100,max} \approx 700 \text{ W}$ - mit einem Gewicht von $m = 12 \text{ kg}$ und den Abmessungen $B * H * L = 145 * 152 * 163 \text{ mm}$ ($V = 3,6 \text{ l}$) ausgeliefert [Wunderlich (2007b)]. Später wurde die Zellenanzahl auf 30 und damit die maximale Stackleistung auf $P_{el,Mk100} = 350 \text{ W}$ reduziert (Abbildung 2.7 auf Seite 30 [Staxera GmbH (2007)]). Wesentliche Herausforderungen bei der Entwicklung dieser Stackgeneration waren dauerhafte Gasdichtigkeit, Temperaturverteilung unter Last und folgende Leistungsparameter [Wunderlich (2007a)]:

²⁰ Die Streuung im ohmschen Widerstand von $366 \leq \eta_{\Omega,ESC2} \leq 392 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ (Abbildung 4.17) beruht auf Messungenauigkeiten während der Impedanzmessung, weshalb der Nullpunktdurchgang zumeist nur als grober Richtwert für den ohmschen Zellwiderstand betrachtet werden kann.

- Leistungsdichte von $0,4 \text{ kW}_{el}/l$,
- 100 – 1.000 Start-Stopp-Zyklen,
- Stabilität bei Vibration (z.B. Erschütterungen in einem Fahrzeug),
- Lebensdauer von mehr als 5.000 Stunden,
- prognostizierte Fertigungskosten unter 1.000 €/kW bei einer Massenproduktion von mehr als 10.000 Modulen pro Jahr.

Als Interkonnektoren werden mit einer Mn-Co-Spinel-Korrosionsschutzschicht beschichtete Bleche ($d = 0,5 \text{ mm}$) aus Hochtemperaturstahl CroFer22APU verwendet, die Endplatten zur Stabilisierung und Stromabnahme sind 6 mm stark. Als Dichtungsmaterial kommen Glas-Keramik-Dichtungen zum Einsatz. Das Gewicht eines 30-Zellers beträgt ca. 8 Kilogramm bei einem Stackvolumen von 2 Litern. Der Stack besitzt eine offene Kathode, die Luftzuführung erfolgt über Lufthutzen aus Hochtemperaturstahl bzw. Keramik. Druckverluste über der Anode werden mit $\Delta p_{An} < 20 \text{ mbar}$ angegeben. Der kathodenseitige Druckverlust steigt linear mit dem Luftdurchsatz auf $\Delta p_{Ka} \approx 8 \text{ mbar}$ für $\dot{V}_{Ka} = 150 \text{ lN/min}$ [Wunderlich (2007b)]. Unterschiede in den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Interkonnektor und Elektrolyt erfordern äußere Gewichts- oder Verspannkräfte auf den Brennstoffzellenstapel, um die auftretenden mechanischen Spannungen zu kompensieren.

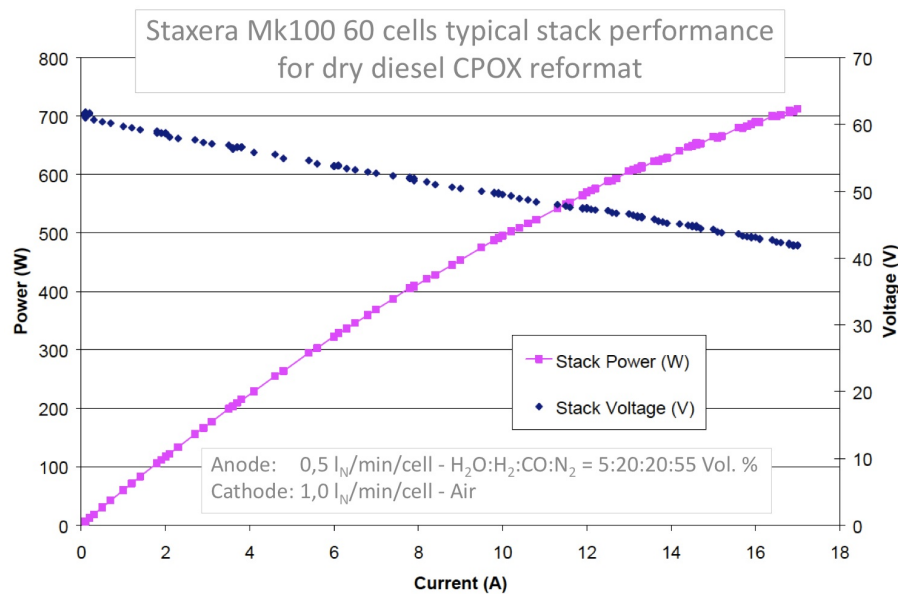


Abbildung 4.18: Leistungskurve eines SOFC-Stacks Mk100 mit 60 Zellen mit simuliertem Dieselreformat [Staxera GmbH (2005)]

Die Leistungskurve eines Mk100 mit 60-Zellen für simuliertes Diesel-POX-Reformat in Abbildung 4.18 wurde [Staxera GmbH (2005)] entnommen. Folgende Versuchsbedingungen wurden angegeben:

- Kathodeneingangsstrom $\dot{V}_{Luft} = 1,0 \text{ l}_N/\text{min} \cdot \text{Zelle}$, d. h. ein flächenbezogener Kathodenvolumenstrom von $\dot{v}_{Mk100-Ka} = 12,35 \text{ ml}_N/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ im Vergleich zu $\dot{v}_{ESC2-Ka} = 41,67 \text{ ml}_N/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ im Standard-H₂-Betrieb einer ESC2-Einzelzelle (vergleiche Abbildung 4.11),
- Anodeneingangsstrom $\dot{V}_{BG} = 0,5 \text{ l}_N/\text{min} \cdot \text{Zelle}$ (flächenbezogen: $\dot{v}_{Mk100-An} = 6,17 \text{ ml}_N/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ im Vergleich zu $\dot{v}_{An} = 20,83 \text{ ml}_N/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ im Standard-H₂-Betrieb),
- Anodengas eines angenommenen Diesel-CPOX-Reformates ($H_2O : H_2 : CO : CO_2 : N_2 = 5 : 20 : 20 : 0 : 55 \text{ Vol.} - \%$), chemischer Energieeintrag $P_{\text{chem}} = 39 \text{ W}/\text{Zelle}$,
- Betriebstemperatur: $T = 850^\circ\text{C}$.

Analog zum Vorgehen bei der ESC2-Einzelzelle wurden aus der Leistungskurve die charakteristischen Stackparameter berechnet und mit den Werten der Einzelzelle verglichen.

Die maximale flächenspezifische Leistung beträgt:

$$(P/A)_{Mk100,max} = \frac{U(I) * I_{max}}{n * A} = \frac{42 \text{ V} * 17 \text{ A}}{60 * 81 \text{ cm}^2} = 0,147 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \quad (4.33)$$

und damit ca. ein Drittel der spezifischen Zelleistung der Einzelzelle. Die Brenngasausnutzung im Betriebspunkt I_{max} errechnet sich entsprechend der Gleichung 4.16:

$$FU_{Mk100,max} = \frac{\dot{V}_{H_2+CO,Verbrauch}}{\dot{V}_{H_2+CO,Einsatz}} = \frac{6,974 \frac{\text{ml}_N H_2+CO}{\text{min} \cdot A} * 17 \text{ A}}{100 \frac{\text{ml}_N H_2}{\text{min}} + 100 \frac{\text{ml}_N CO}{\text{min}}} = 0,593 \quad (4.34)$$

Die pro Zelle eingetragene Heizleistung des Brenngases von $P_{\text{chem}} = 39 \text{ W}$ wird zu 59,3 % elektrochemisch umgesetzt, dies entspricht einem Umsatz von 23,1 Watt, der sich in $P_{el} = 11,9 \text{ W}$ elektrische Leistung und $\dot{Q}_{th} = 11,2 \text{ W}$ Wärme aufteilt.

Der maximal erreichte elektrische Wirkungsgrad (Gleichung 1.1) beträgt:

$$\eta_{el,Mk100,max} = \frac{\text{erzeugte elektrische Leistung}}{\text{zugeführte chemische Leistung}} \frac{11,9 \text{ W}_{el}}{39 \text{ W}_{th}} = 0,31 \quad (4.35)$$

Der kathodenseitige Luftüberschuss λ_{Ka} berechnet sich nach Gleichung 4.17:

$$\lambda_{Ka,Mk100} = \frac{\dot{V}_{O_2,Einsatz}}{\dot{V}_{O_2,Verbrauch}} = \frac{1.000 \frac{\text{ml Luft}}{\text{min}} * 0,2095 \frac{\text{l O}_2}{\text{l Luft}}}{3,48 \frac{\text{ml O}_2}{\text{min} \cdot A} * 17 \text{ A}} = 3,5 \quad (4.36)$$

Aus der negativen Steigung im linearen Teil der Kennlinie aus Abbildung 4.18 (entsprechend Gleichung 4.19 zwischen 0,8 und 0,7 Volt Zellspannung, multipliziert mit der Zellenzahl 60) ergibt sich der flächenspezifische Widerstand ASR:

$$ASR_{Mk100} = \frac{\Delta U}{\Delta i} = \frac{(48 - 42) V}{60 * (0,209 - 0,141) A/cm^2} = 1,47 \Omega * cm^2 \quad (4.37)$$

Dieser Wert ist um den Faktor 2,7 höher als der Vergleichswert der ESC2-Zelle unter Standardbedingungen ($ASR_{ESC2-Standard-H_2} = 535 m\Omega * cm^2$ entsprechend der Gleichung 4.19).

Analog zu den Gleichungen 4.20 und folgende lässt sich die Zusammensetzung für Synthesegas und Reaktionsprodukt des Anodenabgases im Betriebspunkt I_{max} aus der Differenz von Einsatz und dem Brenngasverbrauch $\Delta \dot{V}_{H_2+CO}$ berechnen:

$$x_{H_2+CO,AUS} = \frac{\dot{V}_{H_2+CO,EIN} - \Delta \dot{V}_{H_2+CO}}{\dot{V}_{AUS}} = \frac{(200 - 118,5) ml/min}{500 ml BG/min} = 0,163 \quad (4.38)$$

$$x_{H_2O+CO_2,AUS} = \frac{\dot{V}_{H_2O,EIN} + \Delta \dot{V}_{H_2+CO}}{\dot{V}_{AUS}} = \frac{25 + 118,5 ml H_2/min}{500 ml BG/min} = 0,287 \quad (4.39)$$

Das in Abbildung 4.18 von 8 : 1 (Anodeneingang) auf etwa 1 : 2 (Anodenausgang bei $I_{max} = 17 A$) verringerte Verhältnis von Reaktanden (Wasserstoff und Kohlenmonoxid) zu Reaktionsprodukten (Wasserdampf und Kohlendioxid) reduziert die lokale theoretische Ruhespannung von $U_{OCV,EIN} = 1,027 V$ über der Länge des Anodenkanals auf $U_{OCV,AUS} = 0,900 V$. Die mittlere Nernst-Spannung (Gleichung 3.35) für den Betriebspunkt beträgt:

$$\tilde{U}_{OCV} = 0,955 V \quad (4.40)$$

und liegt damit um fünf Millivolt unter dem Vergleichswert für die ESC2-Zelle (Gleichung 4.22). Der ausschließlich material- und fertigungstechnisch bedingte Spannungsverlust liegt im Endpunkt der Spannungs-Stromdichte-Kennlinie bei $\eta_{i-Mk100,korr.} = 255 mV$, mit der Zellfläche von $81 cm^2$ beträgt der korrigierte flächenspezifische Zellwiderstand einer mittleren Zelle des Mk100-Stack $ASR_{Mk100}^* = 1,21 \Omega * cm^2$ ²¹⁾. Für den Endpunkt der Kennlinie in Abbildung

²¹⁾ Vergleichswert für die ESC2-Zelle: $ASR_{ESC2-Standard-H_2}^* = 496 m\Omega * cm^2$, siehe Gleichung 4.24.

4.18 ergibt sich eine Zelleistung von:

$$P_{Zelle,Mk100} = (1,027 V - 0,072 V - 1,21 \Omega \cdot cm^2 \cdot 0,209 \frac{A}{cm^2}) \cdot 0,209 \frac{A}{cm^2} \cdot 81 cm^2$$

$$P_{Zelle,Mk100} = 11,9 W \quad (4.41)$$

Wie bei der ESC2-Einzelzelle (vergleiche Abbildung 4.13) kann auch bei der über den Stack gemittelten Zelle des Mk100-Stacks die Energiewandlung in einer Einzelzelle des Mk100-Stacks in die einzelnen Leistungsarten aufgeteilt werden ($P_{chem,EIN} = 39 W$), siehe Abbildung 4.19:

- $P_{chem,Abgas} = 15,89 W$ ($1 - FU = 40,7 \% v. P_{chem,EIN}$),
- $P_{el} = 11,90 W$ ($\eta_{el,Mk100} = 30,5 \% v. P_{chem,EIN}$),
- $\dot{Q}_{T*\Delta S} = 5,67 W$ ($\eta_{rev} = 76,9 \%; \hat{=} 14,6 \% v. P_{chem,EIN}$),
- $\dot{Q}_{\Delta U_{OCV}} = 1,22 W$ ($\hat{=} 3,1 \% v. P_{chem,EIN}$),
- $\dot{Q}_{ASR*} = 4,34 W$ ($\hat{=} 11,1 \% v. P_{chem,EIN}$).

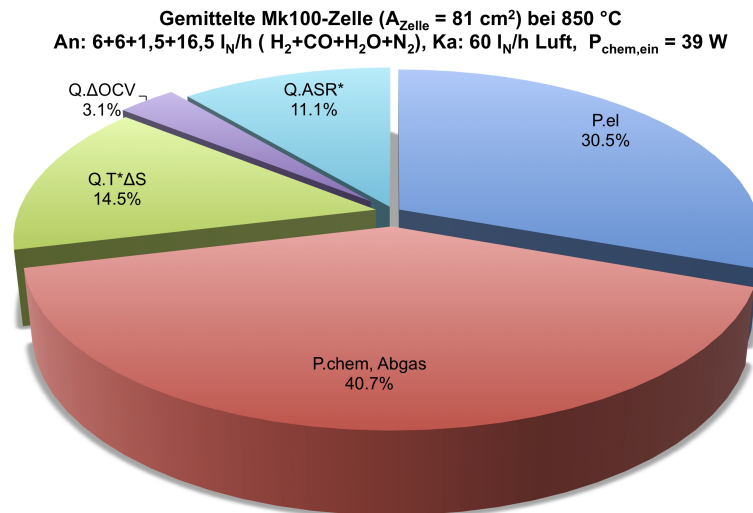


Abbildung 4.19: Aufteilung der chemischen Leistung in der gemittelten Zelle eines Mk100-Stacks mit 60 Zellen, Verstromung von $H_2 + CO$ bei 850 °C, Daten aus Abbildung 4.18 [Staxera GmbH (2005)]

4.3.5 Experimentelle Untersuchungen zum Betriebsverhalten des Mk100-Stacks

Für die Charakterisierung von SOFC-Stacks wurde im CUTEC-Institut ein Prüfstand entwickelt, gebaut und in Betrieb genommen, der die Untersuchung unter vielfältigen Betriebsparametern gestattet. Der Prüfstand ermöglicht Messungen an Stack mit 5–80 Zellen und einem Maximalstrom von 80 A im Temperaturbereich bis ca. 1.000 °C. Brenngas kann aus sechs verschiedenen Komponenten (Auswahl aus den Gasen N_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_3H_8 , N_2+H_2S) zusammengesetzt und zusätzlich befeuchtet werden [Dietrich (2007a)]. Die genaue Zudosierung sowie die Einstellung der Betriebstemperatur ermöglichen Versuche unter vergleichbaren und reproduzierbaren Bedingungen. Für Details zu den Untersuchungsmöglichkeiten des Stackprüfstandes, zur vorhandenen Mess-, Regel- und Sicherheitstechnik sowie zur Datenerfassung wird auf [Dietrich (2007b)] und [Stagge (2009)] verwiesen.

Erste Mk100-Stacks waren zur Mitte der Projektlaufzeit verfügbar, so dass die Systemauslegung zunächst auf Annahmen zum zukünftigen Leistungsvermögen dieser Stackgeneration beruhte. Als Ausgangsbasis für die Ermittlung von Stackleistungskurven diente dabei die vom Hersteller mit jedem Stack mitgelieferte Leistungskurve unter Standardtestbedingungen. Für die Systemauslegung des Demonstrators ist die mitgelieferte Kennlinie nicht geeignet, da sie lediglich zum Zweck der Produktionskontrolle bis zu einer Stromstärke von 10 Ampere reicht und die Brenngasausnutzung entsprechend gering ist.

Am CUTEC-Prüfstand wurde zunächst die erforderliche Kühlleistung durch die Kathodenzuluft in Abhängigkeit von der Prozesswärme durch die elektrochemische Umsetzung ermittelt. Für die Stackcharakterisierung ist die Betriebstemperatur möglichst präzise einzuhalten, da bereits geringe Temperaturabweichungen eine deutliche Veränderung der Ionenleitfähigkeit des YSZ-Elektrolyten bewirken.

Abbildung 4.20 zeigt die Kerntemperatur des Mk100-Stacks im CUTEC-Prüfstand bei stationärem Stromfluss und unterschiedlichen Kathodenluftdurchsätzen. Während bei zehn Ampere (obere Abbildung) eine gleichbleibende Stacktemperatur bei einem Kathodenluftdurchsatz von ca. $\dot{V}_{Ka} = (20 - 30) \text{ l}_N/\text{min}$ erreicht wird, sind dafür bei zwölf Ampere ca. $\dot{V}_{Ka} = (70 - 80) \text{ l}_N/\text{min}$ erforderlich. Liegt die Kathodenluftmenge darüber bzw. darunter, verringert bzw. erhöht sich die Kerntemperatur des Stacks während des Betriebes und es wird kein stationärer Betriebspunkt bei einer vergleichbaren Stacktemperatur erreicht²²). Bei der Untersuchung einzelner Betriebsparameter sind entweder nur kurzzeitig eingestellte Betriebspunkte gleicher Kathodenluftmenge zu ver-

²² Die Stackspannung verringert sich bei zwölf Ampere Dauerlast und $\dot{V}_{Ka} = 120 \text{ l}_N/\text{min}$ um $\Delta U_{Stack} = 0,57 \text{ V}$ innerhalb von 10 Minuten bei einer Absenkung der Kerntemperatur um $\Delta T_{Kern} = 18 \text{ K}$, siehe Kurvenverlauf von „ $U_{Stack} (\dot{V}_{Luft} = 120 \text{ l}/\text{min})$ “ in Abbildung 4.20.

4 Komponenten des SOFC-Systemdemonstrators

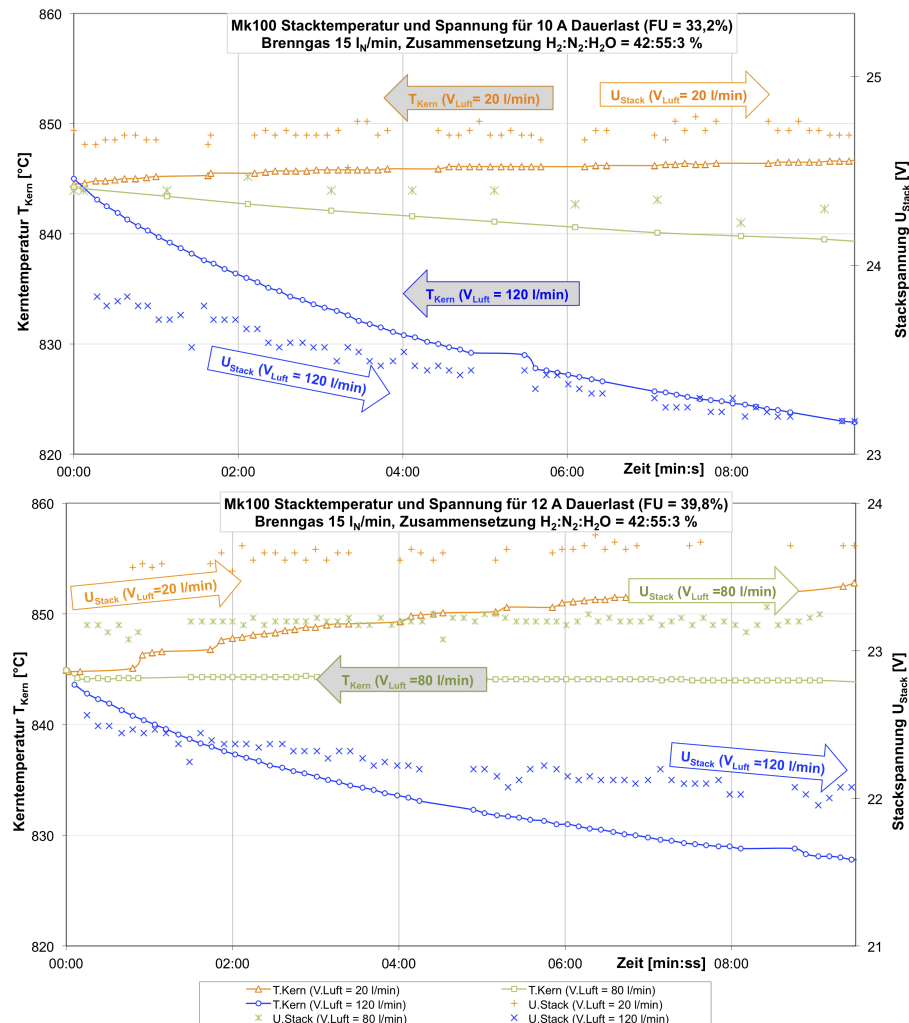


Abbildung 4.20: Temperaturverläufe des Mk100-Stacks bei zehn Ampere (oben) bzw. zwölf Ampere Last (unten) sowie unterschiedlichen Kathodenluftdurchsätzen

gleichen oder stationäre Betriebspunkte mit unterschiedlichen Kathodenluftmengen bei gleicher Stacktemperatur.

Am CUTEK-Prüfstand wurden Leistungskurven verschiedener Generationen von Mk-100-Stacks mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen ermittelt, um für die jeweils aktuelle Stackgeneration systemtechnisch relevante Betriebspunkte zu bestimmen. Abbildung 4.21 zeigt eine typische Kennlinienschar von Zellblöcken mit jeweils drei übereinanderliegenden Einzelzellen. Die Testbedingungen sind vergleichbar mit denen des Mk-100-Datenblattes (Abbildung 4.18 aus [Staxera GmbH (2005)]), als Brennstoff kam Wasserstoff mit einem 3-%-igem Wasseranteil ($H_2O : H_2 : N_2 = 3 : 42 : 55 \text{ Vol.} - \%$, chemische Eingangsleistung $P_{\text{chem}} = 37,8 \text{ W/Zelle}$) zum Einsatz. Die Kenn-

linien verlaufen über den gesamten Messbereich nahezu linear (vergleichbar mit den Zellmessungen in Abbildung 4.11). Der flächenbezogene Brenngasdurchsatz von $\dot{v}_{BG} = 6,17 \text{ ml}_N/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ (flächenspezifischer Wasserstoffstrom $\dot{v}_{H_2} = 2,59 \text{ ml}_N/\text{min}\cdot\text{cm}^2$) ist vergleichbar mit dem Durchsatz bei den Zelluntersuchungen aus [Otterstedt (2006)] (Kurve $\dot{v}_{BG} = 7,14 \text{ ml}_N/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ in Abbildung 4.15).

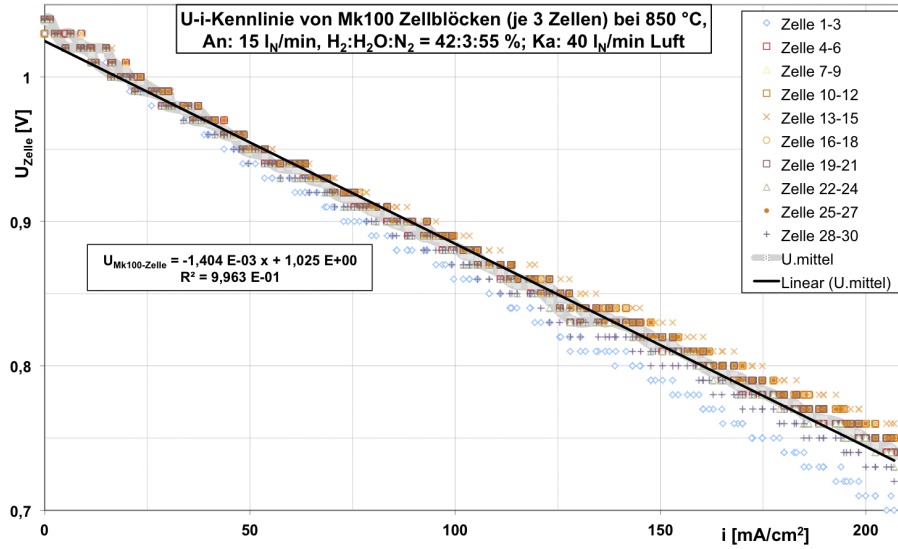


Abbildung 4.21: Typische Leistungskurve des Mk100-Stacks

Die Kennlinien im Mk100-Stack weisen trotz gleichmäßiger Umgebungstemperatur von 850 °C in der Ofenumgebung eine Streuung auf (maximale Abweichung zwischen niedrigster und höchster Zellspannung $\Delta U_{max} = 60 \text{ mV}$ bei maximaler Stromdichte). Höhere Temperaturen erzeugen in der Stackmitte höhere Zellspannungen im Vergleich zu den Randbereichen mit geringerer lokaler Temperatur.

Mit der maximalen flächenspezifischen Leistung des Stack im Endpunkt der Regressionsgerade der Spannungsmittelwerte:

$$(P/A)_{Mk100, max} = U_{Zelle} * i_{max} = 0,736 \text{ V} * 0,206 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} = 0,152 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \quad (4.42)$$

wurde der im Datenblatt für den 60-Zeller abzulesende Wert (siehe Gleichung 4.33) bestätigt und damit die Absenkung auf ein Drittel der spezifischen Zellleistung der 16-cm²-ESC2-Einzelzelle²³⁾ bei vergleichbarer Brennstoffzufuhr,

²³ Kurve $\dot{v}_{BG} = 7,14 \text{ ml}_N/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ in Abbildung 4.15 erreicht eine maximale Stromdichte von $i_{ESC2} \approx 0,302 \text{ A}/\text{cm}^2$ bei gleicher Zellspannung $U_{Zelle} = 0,736 \text{ V}$ auf, die Leistungsdichte beträgt $(P_{el, max}/A)_{ESC2} = 0,222 \text{ W}/\text{cm}^2$.

Temperatur sowie Zellspannung. Der flächenspezifische Zellwiderstand in einem Mk100-Stack beträgt $ASR_{Mk100} \approx 1,404 \Omega * cm^2$ ($ASR_{ESC2} = 0,535 \Omega * cm^2$, siehe Gleichung 4.19). Mögliche Ursachen für den erhöhten Widerstand sind eine schlechtere Kontaktierung und Stromableitung (Interkonnektoren), lokale Unterschiede in der Gasversorgung sowie Temperaturschiede innerhalb des Stacks.

Da die Spannungs-Stromdichte-Kennlinie mit erhöhtem Zellwiderstand eher unter die Mindestzellspannung sinkt, sind sowohl die Wärmeproduktion bei gleicher Stromdichte höher als auch die maximale Brenngasausnutzung deutlich geringer. Unter Berücksichtigung des Zusammenhangs aus Stromstärke und Wasserstoffverbrauch nach Gleichung 3.28 ergibt sich im Endpunkt der Leistungskurve die Brenngasausnutzung:

$$FU_{Mk100} = \frac{\dot{V}_{H_2, Verbrauch}}{\dot{V}_{H_2, Einsatz}} = \frac{6,97 \frac{ml H_2}{min * A * Zelle} * 30 Zellen * 16,7 A}{6.300 \frac{ml H_2}{min}} = 0,554 \quad (4.43)$$

Der Mk100-Stack kann aufgrund des höheren Innenwiderstandes bei gleicher Zellspannung deutlich weniger Brenngas umsetzen (Brenngasausnutzung in der ESC2-Zelle: $FU_{ESC2(3 ml BG/min * cm^2)} = 0,903$, siehe Gleichung 4.29) und entsprechend weniger elektrische Leistung erzeugen.

Von der Heizleistung $P_{chem} = 1,13 kW$ werden im Endpunkt der U-i-Kennlinie 55,4 % umgesetzt. Die elektrische Leistung von $P_{el} = 374 W$ entspricht ca. 60 % der Reaktionsenthalpie von $\Delta_R H = 628 W$, die Differenz ist der Abwärmestrom der elektrochemischen Reaktion. Der elektrische Stackwirkungsgrad beträgt:

$$\eta_{el, Mk100} = \frac{\text{erzeugte elektrische Leistung}}{\text{zugeführte chemische Leistung}} \frac{374 W_{el}}{1.134 W_{th}} = 0,33 \quad (4.44)$$

Am CUTEC-Prüfstand wurde das elektrochemische Oxidationsverhalten von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Mk100-Stack verglichen, die Kennlinien sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Der Leistungsverlust von über einem Drittel zwischen der Einzelzelle und der mittleren Zelle im Stack wird hier bestätigt (vergleichbare Zelluntersuchungen in Abbildung 4.14). Auch für den Mk100-Stack konnte keine Präferenz in der Verstromung für Wasserstoff gegenüber Kohlenmonoxid festgestellt werden, die Stack-Leistungskurven für beide Brenngase und das Gemisch liegen im Rahmen der Streuung von Kennlinien am CUTEC-Versuchsstand.

Der Einfluss des Brenngasdurchsatzes auf die Stackleistung im Bereich einer flächenbezogenen Wasserstoffzufuhr von $\dot{v}_{H_2} = (1,7 - 2,6) \frac{ml_N}{min * cm^2}$ ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Die Kennlinien wurden entsprechend der Her-

stellervorgabe bis zu einer minimalen Zellspannung von $U_{Zelle,min} = 0,7\text{ V}$ aufgenommen. Ergebnisse der Zelluntersuchungen (siehe Abbildung 4.15) werden hiermit bestätigt, dass bei höherem Brenngasdurchsatz die Spannungs-Stromdichte-Kennlinie flacher wird (geringerer ASR) und die erzielbare elektrische Leistung steigt. Der flächenbezogene Zellwiderstand $ASR_{Mk100\text{-Zelle}}$ beträgt in Abhängigkeit vom Brenngasdurchsatz 1,80, 1,63 bzw. $1,58\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ (für $\dot{V}_{H_2,EIN} = 1,69, 2,12$ und $2,56\ \text{ml}_N/\text{min}\cdot\text{cm}^2$)²⁴.

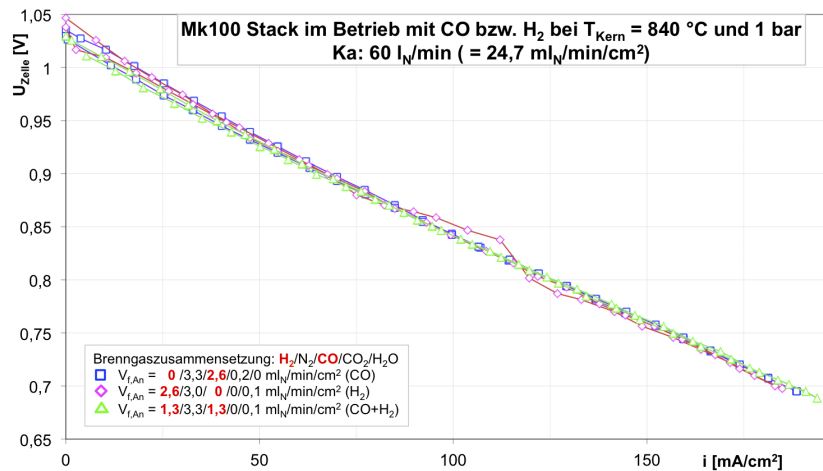


Abbildung 4.22: Verstromung von CO und H₂ in einem Mk100-Stack bei 840 °C

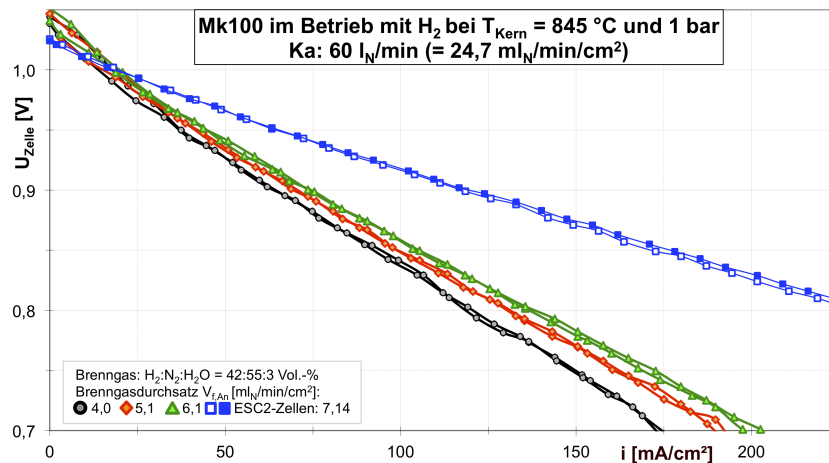


Abbildung 4.23: Variation der Brenngasmenge in einem Mk100-Stack (zum Vergleich: ESC2-Zelle)

²⁴ Die Vergleichswerte aus den Zellmessungen betragen $ASR_{ESC2} = 0,57\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ [H.C. Starck GmbH (2007)] für $\dot{V}_{spez, H_2, EIN} = 8,33\ \text{ml}_N/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ bzw. $ASR_{ESC2} = 0,91\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ für $\dot{V}_{H_2, EIN} = 3,0\ \text{ml}_N/\text{min}\cdot\text{cm}^2$.

In der Abbildung 4.24 sind die Brenngasausnutzung, die Stromdichte und der elektrische Wirkungsgrad über dem flächennormierten Wasserstoffdurchsatz aufgetragen. Die Abhängigkeiten der Parameter sind prinzipiell mit denen bei der Einzelzelle (siehe Abbildung 4.17) vergleichbar, der Grad der Abhängigkeit und die untersuchten Durchsatzbereiche unterscheiden sich jedoch. Der elektrische Stackwirkungsgrad kann durch Verringerung des Brenngasdurchsatzes auf maximal $\eta_{el,Mk100} = 40\%$ erhöht werden. Spätere Versuche mit $\dot{V}_{BG,EIN} = 5 \text{ l}_N/\text{min}$ ($\dot{V}_{H_2}/A = 0,86 \text{ ml}_N/\text{min}\cdot\text{cm}^2$) ergaben sogar elektrische Wirkungsgrade bis $\eta_{el,Mk100} = 50\%$, allerdings verbunden mit einer deutlichen Absenkung der Stackleistung in diesem Betriebspunkt ($i_{max} \leq 150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bei $U_{Zelle} = 0,7 \text{ V}$).

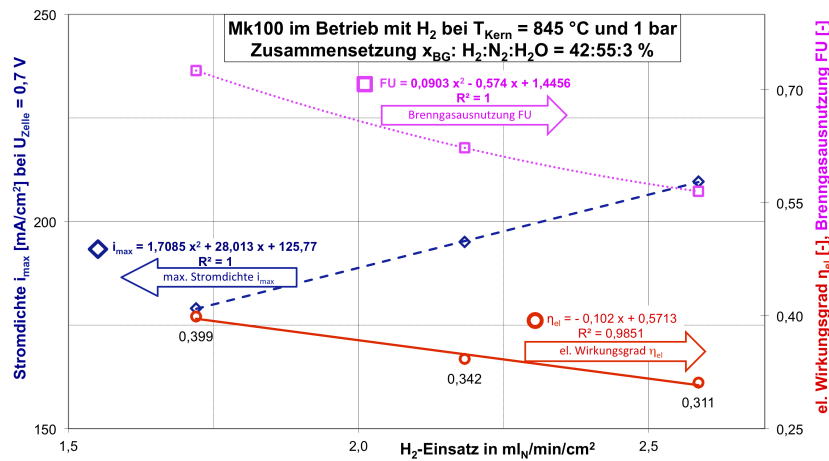


Abbildung 4.24: Stromdichte, Brenngasausnutzung und elektrischer Wirkungsgrad eines Mk100-Stacks bei 850 °C

Literaturangaben zum Betriebsverhalten des Mk100-Stacks

Zum Betriebsverhalten des Mk100-Stacks wurden im Anschluss an das Demonstratorprojekt weitere Detailuntersuchungen veröffentlicht. Es wurde von mehreren Autoren versucht, Einzelwiderstände abzuleiten, die eine weitere Spezifizierung der Verlustglieder bei der Verstromung in einem Mk100-Stack ermöglichen.

Zur Abschätzung des anodenseitigen Gasdiffusionswiderstandes sowie der Degradation im Dauerbetrieb wurden Impedanzmessungen an einem kompletten Mk100-Stack durchgeführt [Dekker u. a. (2009)]. Die Halbkreise der Impedanzkurven wurden vom Autor spezifischen Einzelwiderständen des Stacks zugeordnet. Der ohmsche Anteil des Stackwiderstandes von $\eta_{\Omega,Mk100} \approx 22 \Omega \cdot \text{cm}^2$ wird am Nullpunktdurchgang abgelesen. Bei 30 Einzelzellen beträgt der gemittelte ohmsche Zellwiderstand $\eta_{\Omega,Mk100(\text{Zelle})} \approx 730 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ und damit etwa das Doppelte des ohmschen Teilwiderstandes der ESC2-Zelle ($366 <$

$\eta_{\Omega,ESC2} < 392 \text{ m}\Omega * \text{cm}^2$ in Abbildung 4.17 bei $\dot{v}_{H_2} = 3 - 6 \text{ ml}_N/\text{min} * \text{cm}^2$ [Ottersedt (2006)], Nullpunktdurchgang der Impedanzmessungen). Als Ursachen für die Verdopplung des ohmschen Teilwiderstandes im SOFC-Stack gegenüber der Einzelzelle sind die Kontaktierung, die Stromableitung über die Interkonnektoren sowie Temperaturunterschiede innerhalb des Stacks zu nennen. Vergleicht man den ohmschen Anteil des Stackwiderstandes mit dem Gesamtwiderstand $ASR_{\text{Mk100-Zelle}} = 1,80 \Omega * \text{cm}^2$ ²⁵⁾, so ergibt ein Anteil von ca. 50 % für den Ohmschen Widerstand und weiteren ca. 50 % für die Summe aus Diffusions- und Aktivierungswiderstand des Mk100-Stacks.

Der anodenseitige Gasdiffusionswiderstand wurde von [Dekker u. a. (2009)] als Durchmesser des größten Halbkreises der Impedanzmessung interpretiert. Die Autoren leiteten eine Relation zwischen der Brenngasausnutzung (bei einer flächenbezogenen Wasserstoffzufuhr von $\dot{v}_{H_2} = 1,65 \text{ ml}_N/\text{min} * \text{cm}^2$) und dem anodenseitigen Gasdiffusionswiderstand ab (siehe Abbildung 4.25).

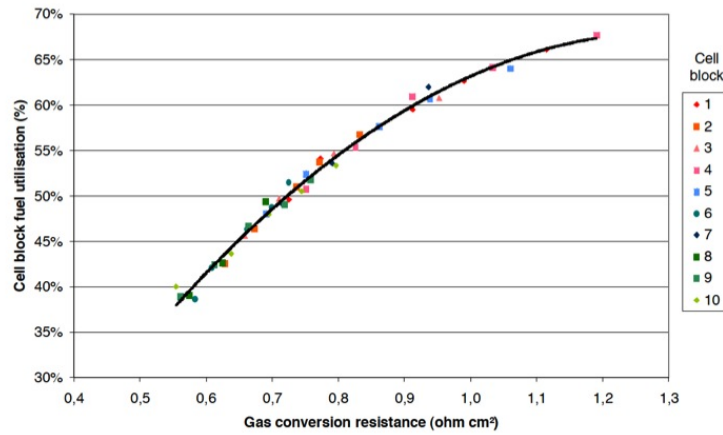


Abbildung 4.25: Brenngasausnutzung in Abhängigkeit vom anodenseitigen Gasdiffusionswiderstand in einem SOFC-Stack Mk100 bei $T_{\text{Kern}} = 850 \text{ °C}$, Brenngas: $H_2 : N_2 = 4 : 6 \text{ l}_N/\text{min}$ [Dekker u. a. (2009)]

Vergleichbare Stackversuche am CUTECH-Institut ergaben eine Brenngasausnutzung von $FU > 70 \%$ (vergleiche Abbildung 4.24, Versuch mit $\dot{V}_{H_2,EIN} = 1,69 \text{ ml}_N/\text{min} * \text{cm}^2$). Der Kurvenverlauf aus Abbildung 4.25 lässt sich nicht auf eine Brenngasausnutzung von $FU > 70 \%$ extrapolieren, da mit höherer Brenngasausnutzung der Widerstand der Gasdiffusion exponentiell ansteigt. Warum bei den Versuchen am ECN die Brenngasausnutzung nur bis $FU = 68 \%$ realisiert werden konnte, lässt sich nicht ermitteln. Die Versuche sind ein wichtiger Beitrag, das Stackverhalten in einzelne Widerstandsbestandteile aufzuteilen und sollten mit vergleichbaren Betriebsbedingungen wiederholt werden.

²⁵⁾ Stackversuch aus Abbildung 4.23 mit $\dot{V}_{H_2,EIN} = 1,69 \text{ ml}_N/\text{min} * \text{cm}^2$

Weitere Detailuntersuchungen zum Mk100-Stack finden sich bei [Megel u. Sauchuk (2008)]. Die Gesamtdegradation eines Mk100-Stacks im Dauerbetrieb bei 850 °C wird hier mit $\Delta ASR = 23 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2/1.000 \text{ h}$ angegeben, 27 % davon wurden auf die Oxidschichtbildung zwischen Interkonnektor zur Kontaktschicht zurückgeführt. Diese Angabe zur Gesamtdegradation liegt nach Aussage der Autoren unterhalb der im Datenblatt [Staxera GmbH (2007)] angegebenen Degradation von $\Delta P_{el} < 5 \text{ \%}/1.000 \text{ h}$ (entspricht einem Leistungsverlust von ca. 20 W für einen Mk100-Stack mit 30 Zellen) innerhalb von 1.000 Betriebsstunden. Dies kann aus dem Vergleich dieser Degradation mit den am CUTEK-Prüfstand ermittelten Zellwiderständen im Mk100-Stack zwischen 1,80 und $1,58 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ ²⁶⁾, bestätigt werden.

4.4 Nachverbrennung und Wärmeauskopplung

Das die Brennstoffzelle verlassende Anodenabgas enthält nicht umgesetzte Brenngase (Wasserstoff und Kohlenmonoxid), die einer Nachbehandlung zugeführt werden müssen. Die Abgasverbrennung dient der vollständigen Verbrennung sowohl von schwachkalorischem Anodenabgas bei maximalem Umsatz in der Brennstoffzelle (FU bis zu 80 %) als auch von höherkalorischem Abgas bei geringer Brenngasausnutzung ($FU = 30 \text{ \%}$) bzw. Lastabwurf ($FU = 0 \text{ \%}$). Es wurde eine Abgasverbrennung [Carlowitz (2004)] als kompaktes Drallbrennkammersystem mit Abhitzenutzung geplant zur

- Vorwärmung des Propan/Butan-Gemisches (für den Fall, das neben handelsüblichem Propan auch LPG²⁷⁾ im SOFC-Systemdemonstrator eingesetzt werden soll,
- Erwärmung der Luft für Reformier, Stack und Abgasverbrennung sowie
- Erwärmung von Raumluft zu Heizzwecken.

Dazu wurde eine thermische Abgasverbrennung mit nachgeschalteter Abhitzenutzung (Wärmeübertrager) mit hoher thermischer Integration gefertigt [Dammeyer (2007a), Dammeyer (2007b)]. Ein zweistufiger Abgas-Luft-Wärmeübertrager kühlt das die Brennkammer verlassende Reingas. Die erwärmte Kühlluft dient zur Bereitstellung der im Gesamtsystem erforderlichen Luft für die Brennstoffzelle und den Reformier sowie für eine externe Raumheizung auf dem jeweils geforderten Temperaturniveau.

4.4.1 Nachverbrennung

Die thermische Abgasverbrennung besteht aus den Hauptkomponenten Brenner und Brennkammer. Zunächst wird das erforderliche Brennraumvolumen

²⁶⁾ Stackversuche aus Abbildung 4.23.

²⁷⁾ LPG = Liquefied Petroleum Gas, engl. für Autogas, Gemisch aus Propan und Butan

abgeschätzt. Dabei kann man prinzipiell entweder Ähnlichkeitsansätze zur Auslegung vergleichbarer großtechnischer Anlagen verwenden oder versuchen, die Verbrennungskinetik zu bestimmen.

Eingangsbedingungen aus den Betriebsparametern des SOFC-Stacks

Die Nachbrennkammer (NBK) des geplanten SOFC-Systems soll für den Betrieb in einem weiten Leistungsbereich ausgelegt werden:

- Die maximale Brennleistung²⁸⁾ wird bei maximalem Propandurchsatz im Reformier ohne nachfolgende Verstromung in der Brennstoffzelle zugeführt, d. h. es befinden sich bis zu 45 % Brenngas im Anodenausgangstrom von bis zu $\dot{V}_{An} = 8 \text{ m}^3_N/h$.
- Die geringste Brennleistung liegt bei maximaler Verstromung in der Brennstoffzelle vor, d. h. 18 % Brenngas im Anodenausgangstrom bei einer Brenngasausnutzung von $FU = 60\%$, im Teillastbetrieb auch für entsprechend geringere Brenngasdurchsätze.
- Die Kathodenabluftmenge ist ebenfalls durch die Brennstoffzelle vorgegeben und kann in einem weiten Bereich variieren, da die Luftzufuhr zum SOFC-Stack als Regelgröße für die Kühlung der Brennstoffzelle dient und damit abhängig von der jeweiligen Stromproduktion ist. Der Sauerstoffgehalt der Kathodenabluft ist abhängig von der Stromproduktion und sollte bei den geplanten Luftüberschüssen bei $x_{O_2} > 10 \text{ Vol.} - \%$ liegen.

Zur Gewährleistung der Brenntemperatur und des Luftüberschusses wurde die Nachbrennkammer auf eine vom Stackbetrieb unabhängige Brennerzuluft ausgelegt. Der theoretische Sauerstoffbedarf eines Stacks mit einer Zellspannung von $U_{Zelle} = 0,7 \text{ V}$ bei maximaler elektrischer Leistung von $P_{el} = 1.200 \text{ W}$ beträgt nach Gleichung 3.31 $\dot{V}_{O_2} = 358 \text{ l}_N/h$ und der stöchiometrische Luftbedarf damit ca. $\dot{V}_{Luft} \approx 1,7 \text{ m}^3_N/h$ ($\lambda_{Ka} = 1$). Dieser Luftstrom wird zusätzlich zur Kathodenabluft²⁹⁾ auf den Brenner gegeben. Die Gaseintrittstemperatur in den Brenner entspricht der Betriebstemperatur des SOFC-Stacks von 850°C . Der erwartete Bereich des Volumenverhältnisses zwischen Kathoden- und Anodenabgas bei unterschiedlicher Brenngasausnutzung im SOFC-Stack sowie die sich daraus ergebende adiabate Verbrennungstemperatur T_{ad} sind in Abbildung 4.26 dargestellt.

Als Arbeitsbereich im Demonstrator wird ein Durchsatzverhältnis von Kathodenabluft zu Anodenabgas zwischen 2,5 und 8 erwartet. Es ergibt sich mit der thermodynamischen Gleichgewichtsrechnung eine Verbrennungstempera-

²⁸⁾ Der einer Feuerungsanlage im Dauerbetrieb zugeführte Heizwert des Brennstoffes wird auch Feuerungswärmeleistung genannt.

²⁹⁾ Zum Vergleich: Kathodenluftdurchsätze für Mk100-Stacks mit 30 Zellen lagen im Prüfstand zwischen 30 und $120 \text{ l}_N/min$ ($\dot{V}_{Luft} \approx 1,8 - 7,2 \text{ m}^3_N/h$), je nach Wärmeentwicklung im Stack (Abbildung 4.20 auf Seite 90). Dies entspricht bei einer Wasserstoffzufuhr von $6,3 \text{ l}_N \text{ H}_2/min$ einem Luftüberschuss von $2,1 < \lambda_{Ka} < 8,7$.

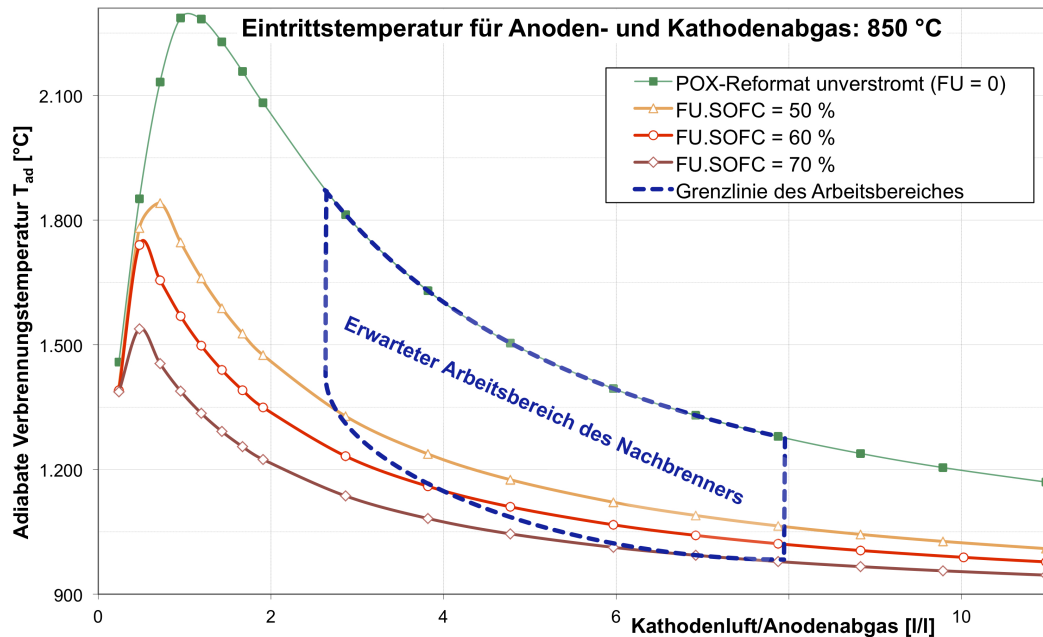


Abbildung 4.26: Adiabate Verbrennungstemperatur von Brennstoffzellenabgas (teilverstromtes Anodenabgas aus POX-Reformat + Kathodenabluft). Simulation mit Aspen Plus[®] (ohne Berücksichtigung von Gasdissoziation, siehe ³⁰⁾)

tur von bis zu 1.800 °C ³⁰⁾ in Abhängigkeit vom Heizwert des Anodenabgases, die durch sofortige Wärmeabfuhr unter die Anwendungstemperatur für den verwendeten Stahl von unter 1.100 °C gesenkt werden muss.

Auslegung nach der mittleren Verweilzeit

Als typische mittlere Verweilzeit für thermische Nachverbrennungsanlagen wird $\tau = 1,0 \text{ s}$ bei Reaktionstemperaturen ab 800 °C veranschlagt [Carlowitz (2011b)]. In diesem Erfahrungswert sind Sicherheitszuschläge für häufig vorkommende Unsicherheiten bei der Auslegung großtechnischer Anlagen berücksichtigt, z.B. für eine unvollständige Vermischung der Reaktionsgase bei schwankender Abgasmenge, für schwer verbrennbare organische Rückstände oder zum Erreichen eines möglichst hohen Umsatzgrades für gefährliche Schadstoffe. Der maximale Eingangsstrom von Kathoden- und Anodenabgas soll $\dot{V}_{max} = 25 \text{ m}^3_N/h$ unter Normbedingungen betragen, dies entspricht einem

³⁰⁾ Bei der Berechnung sehr hoher Verbrennungstemperaturen (oberhalb von etwa 1.500 °C) ist die teilweise Dissoziation einzelner Gasbestandteile in aktive Teilchen nicht mehr zu vernachlässigen [Günther (1974)]. Die tatsächliche adiabate Verbrennungstemperatur kann daher bei hohen Temperaturen in der Praxis niedriger ausfallen als in Abbildung 4.26 dargestellt [Carlowitz (2011a)]. Wichtig für die Dimensionierung sind die Bandbreite der Verbrennungstemperatur und ihre Abhängigkeit vom Luftverhältnis.

Betriebsvolumenstrom von $\dot{V}_{max}(850^\circ\text{C}) = 103\text{ m}^3/\text{h}$ ³¹⁾. Bei einer mittleren Verweilzeit von $\tau = 1,0\text{ s}$ in der Brennkammer erfordert dieser Durchsatz ein Brennkammervolumen von $V_{BK} = 28,6\text{ l}$.

Auslegung nach der volumetrischen Wärmebelastung

Vielfältige Erfahrungen zur Verbrennungsrechnung gibt es für großtechnische Dampferzeuger von Heizkraftwerken. Aus vielen in Betrieb befindlichen Anlagen können u. a. Erfahrungswerte für die übliche Volumenbelastung für Feuerungswärmeleistungen bis 1.000 Megawatt abgeleitet werden [Kestner (1986)]. Für Erdgas und Öl nimmt die zulässige Volumenbelastung mit geringer werdender Feuerungswärmeleistung ab und beträgt bei einer Wärmeleistung von $\dot{Q}_E = 20\text{ kW}$ ca. $q_{BK} = 0,42\text{ MW}/\text{m}^3$. Die hier bearbeitete Aufgabenstellung der Verbrennung von SOFC-Abgasen weist allerdings wesentliche Unterschiede auf, die eine Übertragung dieser Erfahrungswerte verhindern:

- $2 < \lambda_{NBK} < 10$ als Bereich für den systemseitig vorgegebenen, nichtstationären Luftüberschuss im Gegensatz zum möglichst geringen und gesteuerten Luftüberschuss bei Feuerungsanlagen ($\lambda \approx 1,2$),
- Eintrittstemperatur der SOFC-Gase von $T = 850^\circ\text{C}$ im Gegensatz zur Kaltluftzufuhr bei Dampferzeugern,
- maximale Temperatur in der Nachbrennkammer von $T_{NBK} < 1.100^\circ\text{C}$ bei Ausführung in Ganzstahl gegenüber deutlich höheren Verbrennungstemperaturen in wasserdampfgeköhlten Brennräumen (Dampfkesseln),
- Faktor $1/20$ im Verhältnis zur Größe der kleinsten angegebenen Feuerungswärmeleistung.

Bei einer Übertragung der zulässigen Volumenbelastung für Feuerungswärmeleistungen auf den Reformatgasstrom des Demonstrators ($\dot{V}_{CO} = 2,9\text{ l}_N/\text{min}$, $\dot{V}_{H_2} = 3,9\text{ l}_N/\text{min}$)³²⁾ ergibt sich ein Brennraumvolumen $V_{BK} = 3,2\text{ l}$. Bei hohem Brenngasumsatz in der Brennstoffzelle ($FU = 60\%$), enthält das resultierende Schwachgas eine reduzierte Heizleistung von $\dot{V}_{BG} * H_{i,BG} = 521\text{ W}$ und als erforderliches Brennraumvolumen ergibt sich $V_{NBK} = 1,3\text{ l}$.

Auslegung nach der Verbrennungskinetik

Ein Wasserstoff-Luft-Gemisch verbrennt in einem geschlossenen Behälter innerhalb von $t < 10\text{ ms}$ nach der Zündung im gesamten untersuchten Bereich der Luftzahl von $0,7 < \lambda < 1,3$ [Huang u. a. (2007)]. Da die Zündtempera-

³¹⁾ Der Ist-Volumenstrom im Brennraum wird mit der Umrechnungsformel für ideale Gase vom Normvolumenstrom auf den Volumenstrom unter Realbedingungen berechnet:

$$\dot{V}(850^\circ\text{C}) = \frac{p^0 * T}{p * T^0} \dot{V}^0 = \frac{1123\text{ K}}{273\text{ K}} \dot{V}^0 = 4,114 * \dot{V}^0 \quad (\text{mit } p = p^0)$$

³²⁾ $\dot{V}_{CO} * H_{i,CO} = 609\text{ W}$ sowie $\dot{V}_{H_2} * H_{i,H_2} = 693\text{ W}$.

tur von Wasserstoff mit 560 °C deutlich unter der Brennstoffzellentemperatur von 850 °C liegt, ist von einer sofortigen spontanen Umsetzung des Wasserstoffs auszugehen, sobald das Anodenabgas mit dem Kathodenabgas zusammentrifft. Für den Wasserstoffstrom aus einem Mk100-Stack ergibt sich daraus rechnerisch ein erforderlicher Brennraum von wenigen Millilitern.

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen wird in der Literatur die Oxidation des Zwischenproduktes Kohlenmonoxid als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen. Für die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennung von Kohlenmonoxid mit Luft verweisen mehrere Literaturquellen [Gungor (2008), Rajan u. Wen (1980)] auf die bereits 1965 veröffentlichte Berechnungsgleichung [Hottel u. a. (1965)]:

$$r_{CO} = -\frac{dx_{CO}}{dt} = 3 * 10^{10} * \exp\left(-\frac{6,699 * 10^7}{R * T}\right) * x_{H_2O}^{0,5} * x_{CO} * \frac{17,5 * x_{O_2}}{1 + 24 * x_{O_2}} * \left(\frac{p}{R * T}\right)^{1,8} \quad (4.45)$$

Die Kohlenmonoxidverbrennung wird in [Corna u. Bertulesi (2010)] als stark abhängig von der Temperatur und als etwas geringer abhängig von den Partialdrücken von Wasser und Sauerstoff im System beschrieben. Für die aus einem Mk100-Stack zu erwartende Menge Kohlenmonoxid aus Propanreformat ($\dot{V}_{CO} = 1,9 \text{ l}_N/\text{min}$) gemischt mit Kathodenabgas bei einer Luftzahl von $\lambda = 2,8$ ergibt sich für eine Brennraumtemperatur von $T_{NBK} = 1.000 \text{ °C}$ die Abbaugeschwindigkeit von $r_{CO} = 56,7 \text{ mol}/\text{m}^3 * \text{s}$ und ein erforderliches Brennraumvolumen von $V_{NBK} \approx 25 \text{ ml}$. Die Anwendung eines kinetischen Ansatzes ist im Falle der SOFC-Abgasverbrennung jedoch nicht möglich, da

1. das Problem der homogenen Vermischung der beiden Reaktionsgase im Volumenverhältnis 1:20 bei 850 °C die Kinetik überlagert,
2. geringe Restgehalte an Methan im Anodenabgas den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in Richtung Methanoxidation verschieben,
3. die Abgasverbrennung den Gesamtbereich von Teil- und Volllast sowie eine Verstromung in der Brennstoffzelle zwischen $I = 0$ und $I = I_{max}$ abdecken muss,
4. für hohe Luftzahlen von $\lambda > 2$ keine Literaturansätze für die Berechnung der Reaktionskinetik vorliegen³³).

Unter den Voraussetzungen einer idealen Gasdurchmischung, sofortiger Wärmeabfuhr aus dem Brennraum sowie katalytischer Unterstützung der Methanverbrennung (gegebenenfalls auch der Propanverbrennung beim Einsatz als Startbrenner für das Gesamtsystem) ist eine kompakte Abgasverbrennung

³³ [Hottel u. a. (1965)] als Ursprungsquelle für die vielfach wiederverwendete Gleichung 4.45 nutzte lediglich Messungen im Luftzahlbereich $0,136 < \lambda < 1,9$.

prinzipiell möglich. Ihre Realisierung bedarf aber weiterer Entwicklungsarbeiten.

Skalierung einer großtechnischen thermischen Abgasverbrennung

Im Laufe des Projekts ergaben sich mit zunehmenden Kenntnissen über das Gesamtsystem laufend Veränderungen am Konzept. Zu Beginn des Projektes lagen noch keine ausreichenden Kenntnisse über die Betriebsweise der einzelnen Prozessstufen vor. Für die Entwicklung der Nachbrennkammer wurden zunächst eine Reihe von Annahmen getroffen, die im späteren Projektverlauf z. T. nicht mehr korrigiert werden konnten. Darüber hinaus sollten verschiedenste Aufgaben in einem einzelnen Aggregat gelöst werden, unter anderem:

- die Aufwärmung der Kathodenluft auf $T_{Ka-ein} = 650\text{ °C}$ für einen Volumenstrom von $\dot{V}_{Ka} = 4,0\text{ m}^3/\text{h}$,
- die Bereitstellung von POX-Luft bei einer Temperatur von $T_{Ref-ein} = 300\text{ °C}$ für eine Brenngaszufuhr in den Reformier von bis zu $\dot{V}_{Propan} = 0,5\text{ m}^3/\text{h}$ ($\dot{V}_{Propan} * H_{i,Propan} = 13\text{ kW}$) bei einer Reformierluftzahl $\lambda = 0,4$ ($\dot{V}_{Luft, An} = 4,8\text{ m}^3/\text{h}$),
- die Verbrennung eines Anodenabgasstromes von bis zu $\dot{V}_{An} = 5,5\text{ m}^3/\text{h}$ mit einer Heizleistung im Bereich $2,9\text{ kW} \leq \dot{V}_{An} * H_{i,An} \leq 7,3\text{ kW}$,
- die Einhaltung der Maximaltemperatur im Brenner von $T_{NBK} < 1.000\text{ °C}$,
- das Aufheizen des Gesamtsystems mit einem separaten Starterbrenner,
- die Bereitstellung zusätzlicher Heizwärme für eine externe Raumheizung auf einem Temperaturniveau von 300 °C , damit steigt die auf diese Temperatur aufzuheizende Frischluftmenge auf $55\text{ m}^3/\text{h}$.

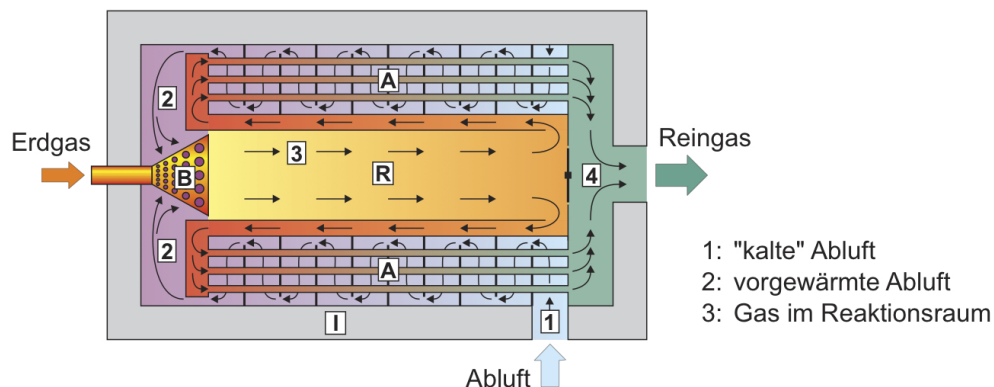


Abbildung 4.27: Kompakte Bauform einer thermischen Abgasverbrennungsanlage mit Abhitzenutzung [Carlowitz (2003)]

In Analogie zu bestehenden großtechnischen thermischen Abgasverbrennungsanlagen, schematisch dargestellt in Abbildung 4.27 [Carlowitz (2003)], wurde ein verkleinertes Bauteil, bestehend aus den Hauptkomponenten Brenner, Brennkammer und umhüllendem Wärmeübertrager, entwickelt.

4 Komponenten des SOFC-Systemdemonstrators

Folgende Grundsätze der Auslegung einer großtechnischen thermischen Abgasverbrennungsanlage wurden berücksichtigt:

1. Der Wärmeübertrager umhüllt den zentralen Brennraum. Damit wird im Inneren des Brennraumes ein ausreichend hohes Temperaturniveau für eine vollständige Verbrennung und gleichzeitig an den Außenwänden eine möglichst niedrige Temperatur zur Eingrenzung der thermischen Belastung der Stahlwände gewährleistet.
2. Die mittlere Verweilzeit wird in Anlehnung an großtechnische thermische Nachverbrennungsanlagen mit $\tau = (0,5 - 1,2) \text{ s}$ festgelegt. Darin enthalten ist ein Abschlag für die selbsttätige Verbrennung des Anodenabgases, weil die übliche Aufgabe von thermischen Nachverbrennungsanlagen entfällt, Kohlenwasserstoffe weit unterhalb der unteren Explosionsgrenze umzusetzen.
3. Statische Mischeinrichtungen im Brennraum in Form einer Verdralleinrichtung sichern ein möglichst homogenes Gemisch aus Anoden- und Kathodenabgas.
4. Die mittlere Axialgeschwindigkeit beträgt $v = (3 - 5) \text{ m/s}$.

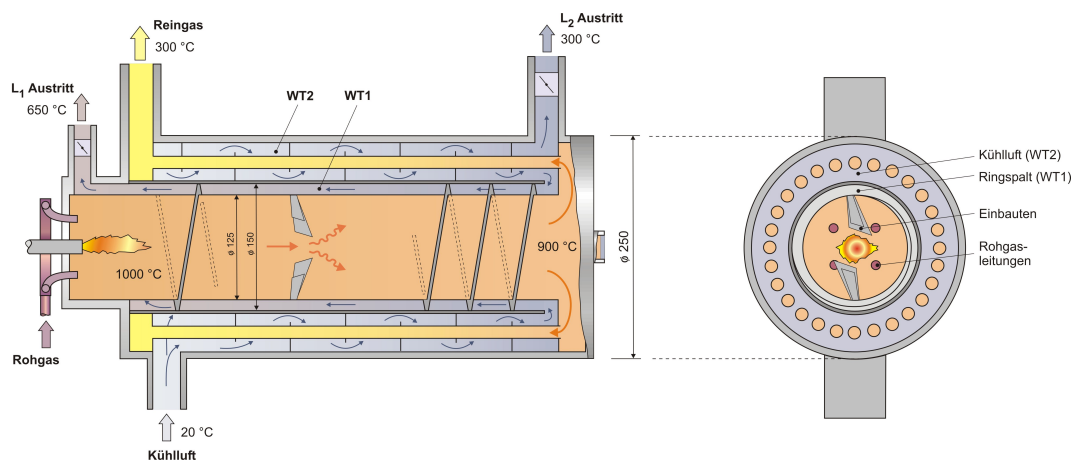


Abbildung 4.28: Schematischer Aufbau der Nachbrenner-Wärmeübertragereinheit

Abbildung 4.28 zeigt die fertige Abgasverbrennung mit integrierter Wärmeübertragung. Ein mit Propan betriebener Brenner ist zentralisch angeordnet, wird elektrisch gezündet und erzeugt die Reaktionswärme für die Aufheizung des Gesamtsystems. Zum Einsatz kam ein Ionisationszündbrenner mit einem Leistungsbereich von $P_{th} = 0,8 - 1,5 \text{ kW}$ ³⁴.

Die angenommene Feurungsleistung von $H_i = 7,3 \text{ kW}$ bei 850 °C Gaseingangstemperatur erfordert zusätzliche Kühlluft, um die maximale Brenner-

³⁴ Herstellerangaben der Firma Elster GmbH zum Ionisationsbrenner Kromschroder ZMI 16B150R für Flüssiggas [Kromschroder (2010)].

temperatur nicht zu überschreiten. Die Brennkammer wurde für einen Gesamtvolumenstrom, bestehend aus Kathodenabgas, Anodenabgas und zusätzlicher Verbrennungsluft, ausgelegt und die Dimensionen der Brennkammer auf $d_{NBK} = 125\text{ mm}$ und $l_{NBK} = 645\text{ mm}$ festgelegt. Das Brennkammervolumen beträgt $V_{NBK} = 8\text{ l}$ bei einer mittleren Verweilzeit von $\tau = 0,27\text{ s}$ im Auslegungspunkt. Als Material wurde Hochtemperaturstahl³⁵⁾ verwendet.

Stoffstrom	Betriebsvolumenstrom $\dot{V} [\text{m}^3/\text{h}]$	Innendurchmesser $d_i [\text{mm}]$	Strömungsgeschwindigkeit $v [\text{m}/\text{s}]$
Anodenabgas	16,5	16 (*4)	5,68
Kathodenabgas	16,5	23	11,04
Verbrennungsluft	16,1	23	11,00
Reingas	52,5	50	7,42
Propan zum Brenner		Rp 1/4" ³⁴⁾	
Brennerzuluft		Rp 1/2" ³⁴⁾	
Brennerdüse		0,76 ³⁴⁾	

Tabelle 4.3: Dimensionierung der Gaszuführungen zur Nachbrennkammer

Für die Zuführungen der einzelnen Medien wurden die Rohrleitungsdurchmesser dimensioniert und die resultierenden Strömungsgeschwindigkeiten berechnet (Tabelle 4.3). Eine Ringleitung mit vier Zuführungen von je 16 mm Innendurchmesser in den vorderen Teil der Brennkammer wurde vorgesehen, um eine gleichmäßige Verteilung des Brenngases zu gewährleisten.

Das Abgas strömt durch eine Verdralleinrichtung zur Steigerung der Turbulenz und damit des Wärmeübergangs zwischen Abgas und Kühlluft. Am Austritt der Nachbrennkammer beträgt die Temperatur des Abgases noch ca. 900 °C, bevor es auf dem Weg durch das Rohrbündel weiter abgekühlt wird und den Apparat schließlich mit ca. 300 °C als Reingas verlässt.

4.4.2 Wärmeauskopplung

Die wesentlichen Auslegungsparameter für die Wärmeauskopplung, die Verbrennungsenthalpie in der Nachbrennkammer, die aufzuheizenden Gasmengen für die Kathode und den Reformer und der Abgasgesamtstrom sind untereinander verknüpft und vom Betriebspunkt der Brennstoffzelle abhängig. Bei höherem Kathodenluftdurchsatz steigen die Enthalpie des Abgasstroms und zugleich die spezifische erforderliche Wärmemenge zur Aufheizung der Frischluft. Die Größe des Wärmeübertragers sollte durch eine systemtechnische

³⁵⁾ Stahlsorte 1.4841 (Zusammensetzung: X15CrNiSi2520), hitzebeständig an Luft bis 1.150 °C

Minimierung der Luftzufuhr möglichst gering gehalten werden, was zugleich zur Verringerung des elektrischen Verbrauchs des Luftverdichters führen würde. Dem entgegen steht die Forderung an das Gesamtsystem, zusätzliche Heizwärme für eine externe Raumheizung zur Verfügung zu stellen.

Für die Vorwärmung einer Frischluftmenge bis zu $\dot{V}_{L2} = 55 \text{ m}^3/\text{h}$ für Heizzwecke bzw. den Reformer auf $T_{L1} = 300 \text{ °C}$ sowie die Kathodenluftmenge bis zu $\dot{V}_{L1} = 4 \text{ m}^3/\text{h}$ auf $T_{L2} = 650 \text{ °C}$ wurde das Konzept zweier den Brennraum umhüllender Wärmeübertrager entwickelt, bei dem die Kathodenluftvorwärmung als Ringspalt (WT1) und die Warmluftbereitstellung als Rohrbündel (WT2) ausgelegt wurde (Abbildung 4.28).

Frischluft gelangt mit Umgebungstemperatur in den Wärmeübertrager WT2 und umströmt dort das abgasführende Rohrbündel. Kreisscheibenförmige Umlenkmaleiten die Strömungsrichtung mehrfach um und verbessern den Wärmeübergang. Am Ende des Rohrbündels beträgt die Temperatur der gesamten Kühlluft in etwa 300 °C . Die Leistung des Wärmeübertragers WT2 ergibt sich aus der Anforderung der Temperaturerhöhung von 20 °C Umgebungstemperatur auf 300 °C . Die Wärmeleistung beträgt nach der Berechnungsgleichung für den Wärmestrom

$$\dot{Q} = \dot{V}_{L2} * \rho_{Luft} * c_{p,Luft} * \Delta T \quad (4.46)$$

für den Wärmeübertrager WT2:

$$\dot{Q}_{WT2} = 55 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} * 1,29 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} * 1,055 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} * \text{K}} * 280 \text{ K} * \frac{1 \text{ h}}{3.600 \text{ s}} = 5,82 \text{ kW} \quad (4.47)$$

Zunächst wurden die erforderliche Wärmeübertragungsfläche von $A = 1,1 \text{ m}^2$ und ein Wärmedurchgangskoeffizient von $k = 13 \text{ W}/\text{m}^2 * \text{K}$ angenommen [Dammeyer (2007b)], diese Werte wurden später in der Auslegungsrechnung validiert (siehe Gleichung 4.53 zur Berechnung von k_{WT2}). Daraufhin wurde ein Rohrbündel aus 72 Rohren mit dem Durchmesser $10 \times 1 \text{ mm}$ und der Länge 500 mm ausgewählt. Die Gasgeschwindigkeit bei einer mittleren Gastemperatur von 600 °C im Rohrbündel beträgt:

$$v_{WT2,i} = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{79,95 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}}{72 * \pi/4 * 0,008^2 \text{ m}^2 * 3.600 \frac{\text{s}}{\text{h}}} = 6,14 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (4.48)$$

Der Wärmeübertrager WT2 besteht aus einem Ringspalt um den Wärmeübertrager WT1 im Durchmesserbereich $d_i = 163 \text{ mm}$ bis $d_a = 250 \text{ mm}$ mit 10 Umlenkungen. Die Umlenkungen wurden als Lochblechringe mit Durchführungen für die Wärmeübertragerrohre gefertigt und so angebracht, dass ein 10 cm großer Ringspalt abwechselnd am äußeren Durchmesser bzw. am inneren

Durchmesser des Wärmeübertragers frei bleibt. Die Gasgeschwindigkeit bei einer mittleren Gastemperatur von 160 °C um das Rohrbündel am Umlenkblech (Beispielrechnung für den inneren Spalt) beträgt:

$$v_{WT2,a} = \frac{87,23 \frac{m^3}{h}}{\pi/4 * (0,163^2 - 0,173^2) m^2 * 3.600 \frac{s}{h}} = 9,18 \frac{m}{s} \quad (4.49)$$

Durch geeignete Stellung der Klappen an den Heißluftaustritten L1 und L2 (siehe Abbildung 4.28) wird die Luft auf die beiden Austrittsöffnungen verteilt. Während ein Großteil der Kühlluft bei L2 mit 300 °C abgezogen wird, wird ein kleinerer Teil durch den Ringspalt (WT1) spiralförmig um die Nachbrennkammer zurückgeführt und dort weiter erwärmt. Der Wendelgang wird mit einer umlaufenden Wendel mit den Durchmessern $d_i = 131 \text{ mm}$ und $d_a = 149 \text{ mm}$ für zehn Umdrehungen der Spirale um die Brennkammer gebildet, der Ringspalt hat eine Breite von 60 mm zwischen zwei Spiralwandungen. Die Leistung des Wärmeübertragers WT1 ergibt sich aus der Anforderung der Temperaturerhöhung der Kathodenluft von 300 °C auf 650 °C am Austritt L1. Die Wärmeleistung und die Strömungsgeschwindigkeit im Ringspalt um den Brennraum im Durchmesserbereich $d_i = 128 \text{ mm}$ bis $d_a = 150 \text{ mm}$ betragen:

$$\dot{Q}_{WT1} = 4,0 \frac{m^3}{h} * 1,29 \frac{kg}{m^3} * 1,055 \frac{kJ}{kg * K} * 350 K * \frac{1 h}{3.600 s} = 0,53 kW \quad (4.50)$$

$$v_{WT1,a} = \frac{10,96 \frac{m^3}{h}}{0,06 m * 0,011 m * 3.600 \frac{s}{h}} = 4,61 \frac{m}{s} \quad (4.51)$$

Die resultierenden Wärmeübergangskoeffizienten aus der Anwendung der Ähnlichkeitstheorie des Wärmeüberganges nach [Cerbe u. Hoffmann (1987)]³⁶⁾ sind in der Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Stoffstrom	charakterist. Länge [m]	Re	Nu	Wärmeübergangskoeff. α [$W/m^2 * K$]
WT2 innen	0,008	511	4,16	33,0
WT2 außen	0,010	287	6,39	23,1
WT1 Ringspalt	0,0164	1111	9,44	35,5
WT1 innen	0,125	2071	11,18	6,71

Tabelle 4.4: Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten

³⁶⁾ Siehe [Cerbe u. Hoffmann (1987)] S. 300 ff., Stoffdaten zur Wärmeübertragung in trockener Luft aus Tabelle T 8.3a, S. 417.

Der Wärmedurchgangskoeffizient k berechnet sich mit den Wärmeübergangskoeffizienten α_i und α_a und dem Wärmeleitungskoeffizienten λ des Rohrmaterials nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_i} + \frac{l}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_a}} \quad (4.52)$$

Es ergeben sich mit den Werten aus der Tabelle 4.4³⁷⁾ die Wärmedurchgangskoeffizienten:

$$k_{WT2} = \frac{1}{\frac{1}{33,0} + \frac{0,001}{19,0} + \frac{1}{23,1}} \frac{W}{m^2 * K} = 13,58 \frac{W}{m^2 * K} \quad (4.53)$$

$$k_{WT1} = \frac{1}{\frac{1}{35,5} + \frac{0,0015}{23,0} + \frac{1}{6,71}} \frac{W}{m^2 * K} = 5,64 \frac{W}{m^2 * K} \quad (4.54)$$

Die Wärmeübertragungsleistung ergibt sich aus:

$$\dot{Q} = k * A * \frac{\Delta T_{max} - \Delta T_{min}}{\ln \frac{\Delta T_{max}}{\Delta T_{min}}} \quad (4.55)$$

und beträgt:

$$\dot{Q}_{WT2} = 13,38 \frac{W}{m^2 * K} * 1,13 m^2 * \frac{(600 - 280) K}{\ln \frac{600 K}{280 K}} = 6,75 kW \quad (4.56)$$

$$\dot{Q}_{WT1} = 5,64 \frac{W}{m^2 * K} * 0,241 m^2 * \frac{(600 - 350) K}{\ln \frac{600 K}{350 K}} = 0,63 kW \quad (4.57)$$

4.4.3 Inbetriebnahme der Nachverbrennung

Die kombinierte Nachbrenner-Wärmetauscher-Einheit wurde nach der in den Kapiteln 4.4.1 und 4.4.2 beschriebenen Auslegung konstruiert und gefertigt, die Gesamteinheit ist in Abbildung 4.29 dargestellt.

Wesentliche Merkmale der Anlage sind (Bezeichnungen entsprechend Abbildung 4.29):

- zentrale Anordnung des Starterbrenners am Brennraumeingang (F),
- Ringleitung für die Zuführung der SOFC-Abgase (E),
- statischer Mischer im Brennraum zur Homogenisierung der Brenngase (Vergleiche die in Abbildung 5.3 auf Seite 117 dargestellten Einbauten),

³⁷⁾ Wärmeleitungskoeffizient von Hochtemperatur-Stahl: $\lambda = 19 W/m * K$ [Thyssen-KruppVDM (2010)].

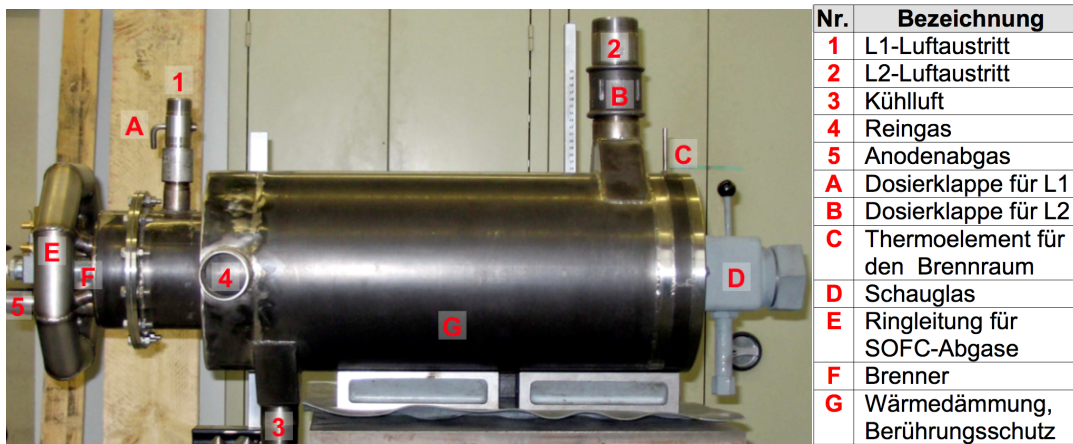


Abbildung 4.29: Nachbrennkammer des SOFC-Systemdemonstrators

- Leitbleche im Warmluftwärmetauscher (WT2) zur Erhöhung des Wärmeübergangs (ebenfalls in Abbildung 5.3 dargestellt),
- Schauch am Brennraumende zur Sichtkontrolle während des Brennerbetriebs (D).

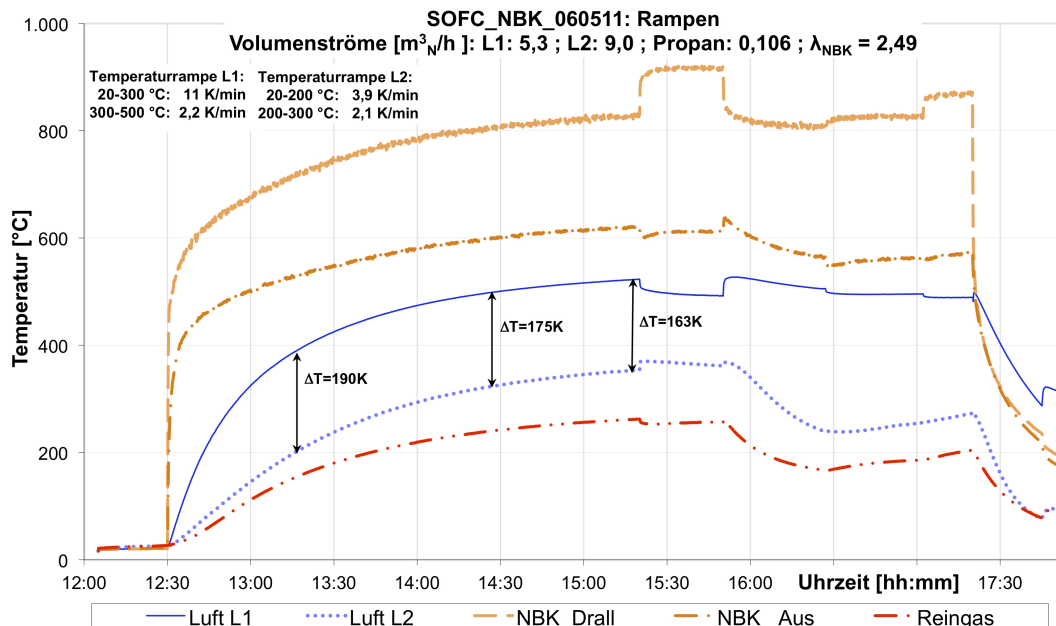


Abbildung 4.30: Aufheizversuch der Nachbrennkammer

Die Nachbrennkammer wurde in ein mobiles Gestell eingebaut. Die Stutzen für Zuluft und Abgase wurden mit Messstrecken und -stutzen versehen. Für die Wärmedämmung und als Berührungsschutz wurde das System mit Keramikfaser und einem Schutzblech ummantelt. Unter dem Gestell sind die Propan-

gasversorgung des Brenners mit Gasstrecke und Brennersteuerung sowie das Luftgebläse mit Luftverteilung platziert.

Es wurden die Kühl- und Heizleistungen im Betrieb untersucht und dabei die Volumenströme, Druckverluste, Abgaskonzentrationen und Oberflächentemperaturen bei verschiedenen Betriebszuständen bestimmt. Abbildung 4.30 zeigt die Aufheizkurven der Nachbrennkammer bei einer chemischen Eingangsleistung des Zündbrenners von $P_{chem} = 2,74 \text{ kW}$.

Die aufgeheizten Luftströme L1 und L2 wurden anstelle der später im Gesamtsystem vorgesehenen Kathoden- bzw. Anodenabgase in die Brennkammer zurückgeführt, damit sollte der im Gesamtsystem vorhandene Enthalpiestrom der 850°C heißen Brennstoffzellenabgase zu einem Teil in die Nachbrennkammer simuliert werden. Die an der statischen Mischeinrichtungen im Brennraum (am Drall) gemessene Temperatur steigt innerhalb der ersten 30 min steil auf $T_{NBK,Drall} = 700^\circ\text{C}$ an, der Anstieg verlangsamt sich anschließend und erreicht nach etwa drei Stunden ca. 825°C (Versuchszeitpunkt 15:20 Uhr). Mit den beiden Dosierklappen wurden die Luftvolumenströme auf die beiden Ausgänge L1 ($\dot{V}_{L1} = 5,3 \text{ m}^3/\text{h}$) und L2 ($\dot{V}_{L2} = 9,0 \text{ m}^3/\text{h}$) eingestellt³⁸.

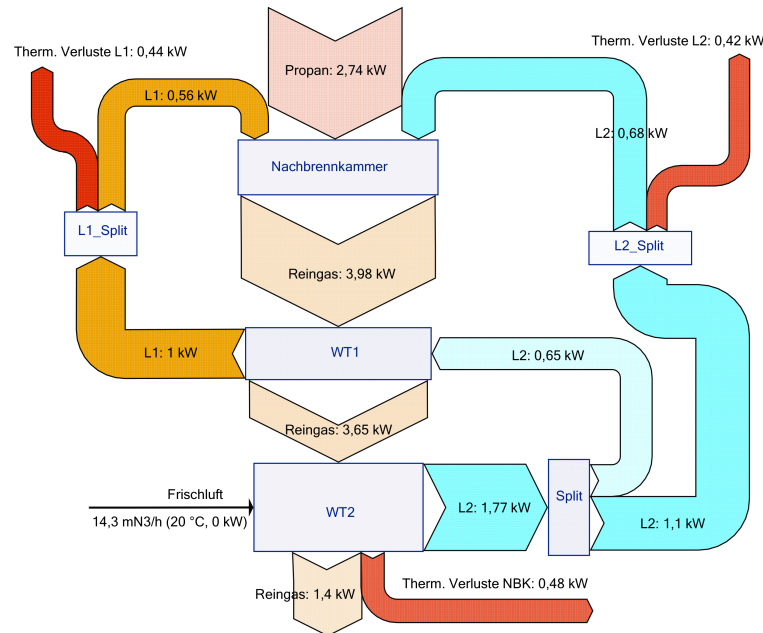


Abbildung 4.31: Energieflussdiagramm des Nachbrennkammerbetriebs, stationärer Betriebspunkt während des Aufheizversuches (Abbildung 4.30, stationärer Betriebspunkt gegen 15:20 Uhr)

Mit dieser Einstellung wurden die in der Abbildung 4.30 dargestellten Temperaturrampen für die Luftströme L1 und L2 sowie die stationären Endtempe-

³⁸ Um die geforderten Lufttemperaturen schnell zu erreichen, wurde mit deutlich verringertem Luftstrom L2 gearbeitet.

raturen von $T_{L1} = 523^\circ\text{C}$ und $T_{L2} = 354^\circ\text{C}$ erreicht. Durch Verringerung der Verbrennungsluft konnte zwar die Brennraumtemperatur ($T_{NBK,Drall}$) erhöht werden, nicht jedoch die Lufttemperaturen für L1 und L2 (Zeitraum von ca. 15:20 bis 15:50 Uhr in Abbildung 4.30).

Abbildung 4.31 zeigt das Sankey-Diagramm für die Enthalpieströme zum ausgewählten Versuchszeitpunkt (15:20 Uhr aus Abbildung 4.30). Die Wärmeleistungen der beiden Wärmeübertrager betrugen jeweils $\dot{Q}_{WT1} = 0,35\text{ kW}$ und $\dot{Q}_{WT2} = 1,77\text{ kW}$. Die Energieflussberechnung ergibt eine maximale Brennraumtemperatur von $T_{NBK,Drall} = 675^\circ\text{C}$, das Reingas kühlt sich durch die Wärmeübertragung an WT1 auf $T_{NBK,Aus} = 620^\circ\text{C}$ am Ende des Brennraumes ab.

Die um ca. 150 K höher liegende Temperatur der Messstelle $T_{NBK,Drall}$ wird direkt mittig vor der statischen Mischblende am Drall gemessen, wo die Flamme endet und heiße Brenngase die lokale Temperatur bestimmen. Die vergleichsweise kälteren Gasströme an der Außenseite der Nachbrennkammer werden erst durch den statischen Mischer homogen zugemischt und erklären die oben berechnete maximale Brennraumtemperatur von 675°C .

Die Enthalpie des Reingases in Höhe von $\dot{Q}_{Reingas} = 1,4\text{ kW}$ wird bei einer Auslasstemperatur von 262°C ausgetragen. Die Wärmeverluste verlassen den Bilanzkreis über die Außenfläche von WT2 (Energie, die nicht auf das Reingas übertragen sondern an die Umgebung abgegeben wurde) sowie bei der Rückspeisung der Luftströme L1 und L2 ($\dot{Q}_{Verlust} = 1,34\text{ kW}$).

Der Quotient aus der Nutzwärme, die mit den Luftströmen L1 und L2 in den Brennraum zurückgeführt wurde, und den eingebrachten Feuerungs- und Wärmeleistungen ergibt den thermischen Wirkungsgrad der Nachbrennkammer:

$$\eta_{th,NBK} = \frac{0,56 + 0,68\text{ kW}}{(2,74 + 0,56 + 0,68)\text{ kW}} = 0,31 \quad (4.58)$$

Eine Abschätzung der Konvektionsverluste über die Oberflächentemperaturen der Nachbrennkammer bestätigt die Energieflussberechnung aus Abbildung 4.31 auf der vorherigen Seite. Die übertragende Wärme berechnet sich nach der Gleichung:

$$\dot{Q}_{OF,Konvektion} = \alpha * A * (T_{OF} - T_U) \quad (4.59)$$

mit einem abgeschätzten Wärmeübergangskoeffizienten für freie Konvektion in eine Luftumgebung von 20°C von $\alpha \approx 10,5\text{ W/m}^2\text{K}$. Zusätzlich durch Strahlung übertragene Wärme berechnet sich nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz mit der Stefan-Boltzmann-Konstante σ , multipliziert mit dem hemisphärischen spektralen Emissionsgrad ε des eingesetzten Materials³⁹):

³⁹ Emissionsgrad für Aluminium, (stark) oxidiert im Temperaturbereich $100 < T < 600^\circ\text{C}$: $\varepsilon_{Al} = 0,11 - 0,32$ [Pfeiffer (2007), Tabelle 2.12], angegeben wird der Gesamtemissionsgrad

$$\dot{Q}_{OF, Strahlung} = \sigma * \varepsilon * (T_{OF}^4 - T_U^4) \quad (4.60)$$

Für vier Flächenabschnitte der Nachbrennkammerumhausung wurde an jeweils drei Stellen auf der Oberfläche der Nachbrennkammer die Temperatur im heißen Zustand gemessen und für den jeweiligen Abschnitt gemittelt. Die übertragene Wärmeleistung für die einzelnen Flächenabschnitte ist in Tabelle 4.5 angegeben.

Oberflächenabschnitt	Fläche [m ²]	Mittlere Temperatur [°C]	$\dot{Q}_{OF, Konvektion}$ [W]	$\dot{Q}_{OF, Strahlung}$ [W]
1	0,60	31,0	69,7	8,0
2	0,27	41,1	59,7	7,2
3	0,25	53,9	89,6	11,6
4	0,13	66,1	61,0	8,4
Stirnflächen	0,24	48,0	71,6	9,0
Schauglas	0,05	71,0	26,7	3,8
Gesamt	1,54	44,0	378,3	48,0

Tabelle 4.5: Wärmeverluste über die Außenwand der Nachbrennkammer

Die Summe aus den abgeschätzten Werten für konvektive Wärmeverluste von $\dot{Q}_{OF, Konvektion} = 378 \text{ W}$ und die Strahlungswärme von $\dot{Q}_{OF, Strahlung} = 48 \text{ W}$ korrespondiert mit den über die Wärmebilanz ermittelten Verlusten von $\dot{Q}_{Verlust, WT2} = 480 \text{ W}$ über die Außenhaut des Wärmeübertragers WT2 (Abbildung 4.31).

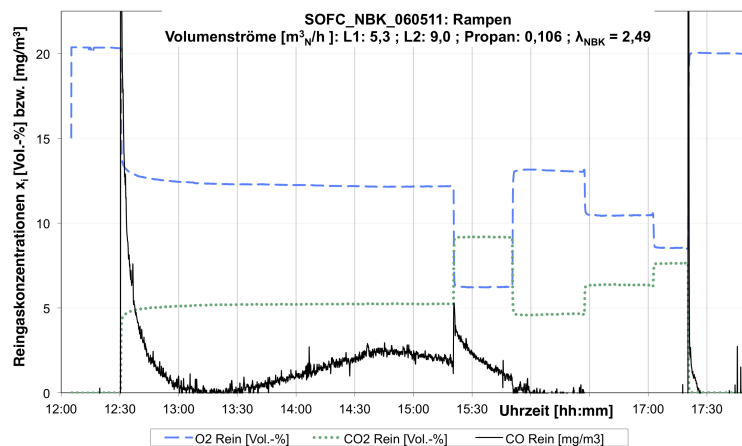


Abbildung 4.32: Reingaskonzentrationen während des Aufheizversuches der Nachbrennkammer

ε_n in Richtung der Flächennormale.

Die im Gasausgang gemessenen Reingaskonzentrationen für Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid zeigt Abbildung 4.32. Außerhalb der Anfahr- und Umschaltphasen lag die Kohlenmonoxid-Konzentration stets unterhalb von $x_{CO} < 5 \text{ ppm}$ als Nachweis einer vollständigen Verbrennung. Aus der Sauerstoffkonzentration lässt sich der jeweilige Luftüberschuss von $\lambda_{NBK} \approx 2,5$ (bis ca. 15:20 Uhr) bzw. 1,4 (ca. 15:20 bis 15:50 Uhr) berechnen. Da bei der Verbrennung von Propan die Reaktionsprodukte Wasser zu Kohlendioxid im Molzahlverhältnis 4 : 3 entstehen, kann über die gemessene CO_2 -Konzentration zugleich der Feuchtegehalt des Reingases abgeschätzt werden mit $x_{H_2O} = 8 \text{ Vol.} - \%$ bis ca. 15:20 Uhr und $12 \text{ Vol.} - \%$ von 15:20 bis 15:50 Uhr (der Feuchtegehalt der Zuluft wurde bei dieser Abschätzung vernachlässigt).

Zur Erhöhung der Temperaturen der Luftströme L1 und L2 wurde zusätzlich Propan über die Ringleitung in die Nachbrennkammer dosiert. Damit kann gleichzeitig die Feuerungsleistung durch unvollständig umgesetztes Anodenabgas im Systembetrieb simuliert werden. Abbildung 4.33 zeigt eine Erhöhung der gemessenen Brennraumtemperatur bis auf über 1.000°C , um eine L1-Temperatur von 650°C sicherzustellen.

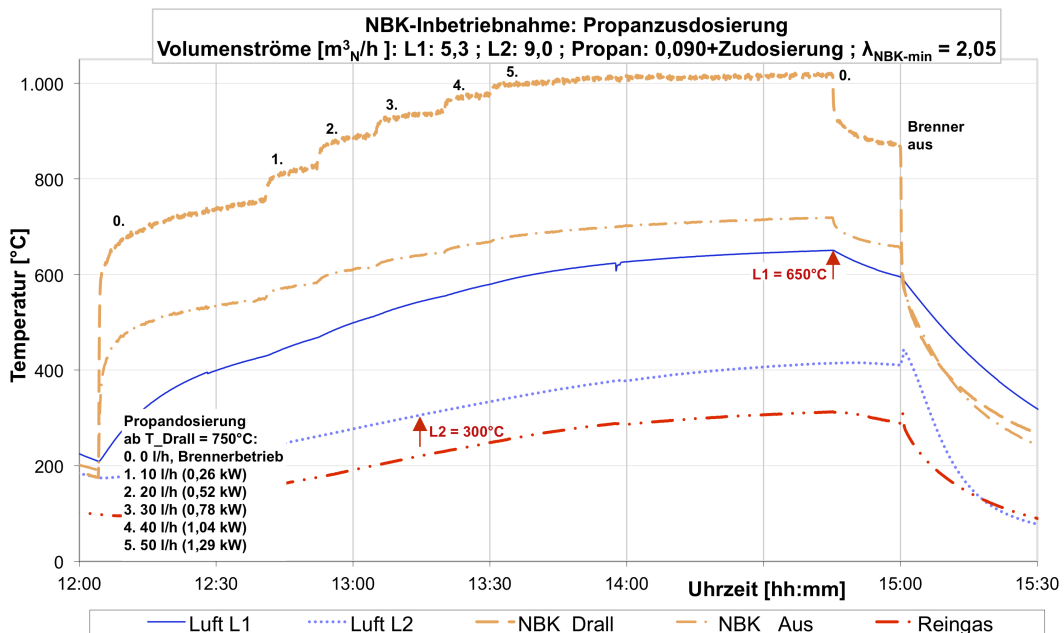


Abbildung 4.33: Aufheizkurven der Nachbrennkammer mit Propanzudosierung

Die maximal zugeführte Feuerungsleistung betrug $P_{th} = 3,6 \text{ kW}$ (Heizleistung des Brenners und des in Versuch 5 zudosierten Propan in Abbildung 4.33). Der Temperaturunterschied zwischen L2 und L1 pegelt sich auf ca. 240 K ein, für das Gesamtsystem ist damit eine Eintrittstemperatur der Reformierzuluft von ca. 410°C zu berücksichtigen.

Abbildung 4.34 zeigt das Sankey-Diagramm für die Enthalpieströme des NBK-Betriebs zum Versuchszeitpunkt 14:40 Uhr. Die Wärmeleistungen der beiden Wärmeübertrager betrugen $\dot{Q}_{WT1} = 0,49 \text{ kW}$ und $\dot{Q}_{WT2} = 2,11 \text{ kW}$. Der mit dem Reingas ausgetragene Enthalpiestrom erhöht sich mit der Austrittstemperatur von $313 \text{ }^\circ\text{C}$, ebenso die Wärmeverluste bei der Rückspeisung der Luftströme L1 und L2.

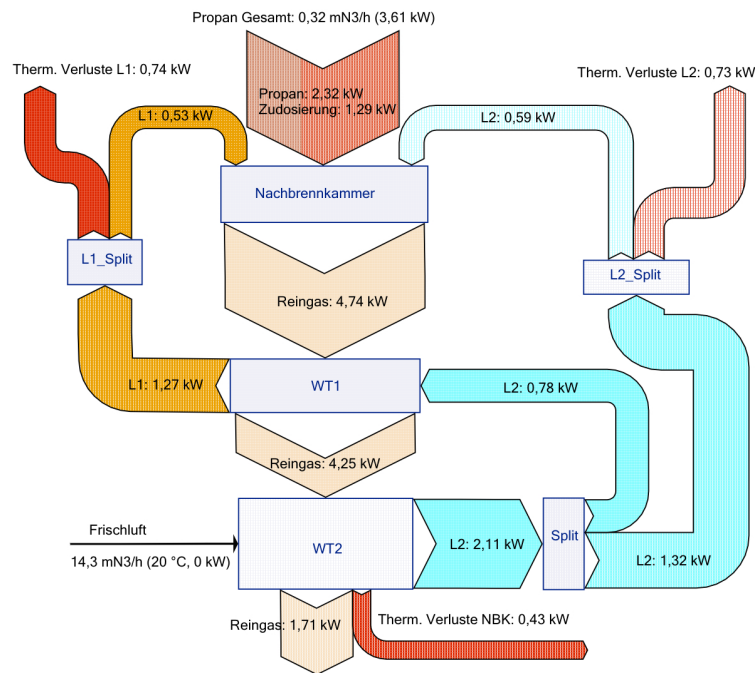


Abbildung 4.34: Energieflussdiagramm des Nachbrennkammerbetriebs, stationärer Betriebspunkt während des Aufheizversuches mit Propanzudosierung (Abbildung 4.33, stationärer Betriebspunkt gegen 14:40 Uhr)

Der Quotient aus der Nutzwärme in den Luftströmen L1 und L2 und der Summe aus der Feuerungsleistung von Propan und den zugeführten Enthalpieströmen ergibt in diesem Versuch folgenden thermischen Wirkungsgrad der Nachbrennkammer:

$$\eta_{th, NBK} = \frac{0,53 + 0,59 \text{ kW}}{3,61 + 0,53 + 0,59 \text{ kW}} = 0,24 \quad (4.61)$$

Die Wärmeverluste in der Nachbrennkammer betragen $\dot{Q}_{Verlust} = 2,39 \text{ kW}$. Die Energieflussberechnung ergibt eine maximale Brennraumtemperatur von $T_{NBK, Drall} = 795 \text{ }^\circ\text{C}$ gegenüber dem Messwert $1.015 \text{ }^\circ\text{C}$, was erneut durch eine deutlich inhomogene Mischung der in den Brennraum eintretenden Gase vor dem statischen Mischer begründet werden kann.

Die Nachbrennkammer hat mit der zusätzlichen Propanzudosierung die erforderliche Temperatur von 650 °C für den Luftstrom L1 erzeugt, dabei den Luftstrom L2 um 110 K zu stark aufgeheizt und, wenn man die Verluste über die Rückführung der Luftströme L1 und L2 nicht mit berücksichtigt, über das Reingas und die Außenhaut etwa 2,1 kW (ca. 60 % der eingebrachten Energie⁴⁰⁾) an die Umgebung abgegeben.

⁴⁰ Zum Vergleich: Verluste an die Umgebung ohne Propanzudosierung betragen 1,9 kW und damit fast 70 % der eingebrachten Energie, vergleiche Abbildung 4.31.

5 Gesamtsystem

5.1 Erarbeitung des Systemkonzeptes

Für den Demonstrator zur Bereitstellung einer elektrischen Leistung von einem Kilowatt und einer Heizleistung von fünf Kilowatt auf einem Temperaturniveau von 300 °C wurde das in Abbildung 5.1 dargestellte Verfahrensfließbild entwickelt. Die Vorüberlegungen aus den Kapiteln 4.2.1.3, 4.3 und 4.3.2 flossen in die Erstellung des Systemkonzeptes ein und führten zu unterschiedlichen Fließbildversionen im Verlaufe der Projektlaufzeit.

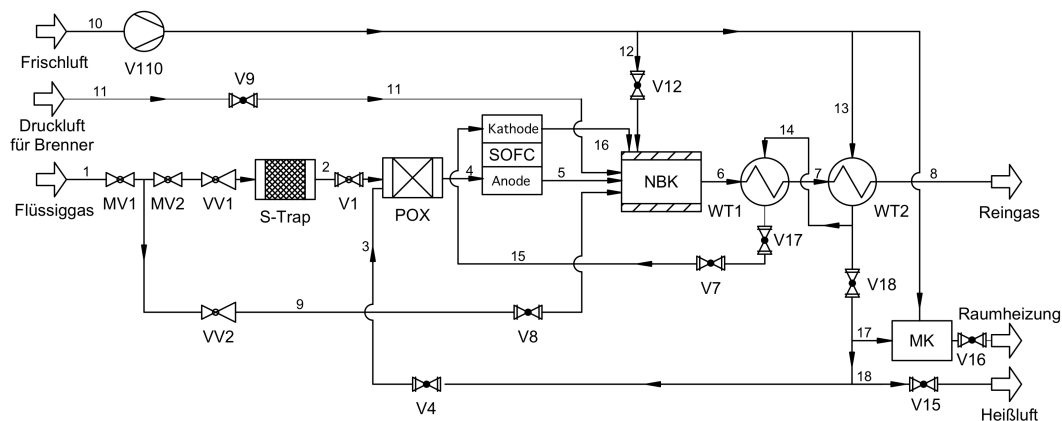


Abbildung 5.1: Demonstrator Systemkonzept: Fließbild

Frischluft (Stoffstrom 10) wird durch den Verdichter V110 zum Wärmeübertrager WT2 gefördert, auf 300 °C vorgewärmt und danach zum POX-Reformer (Stoffstrom 3), zum Wärmeübertrager WT1 (Stoffstrom 14) für die weitere Aufheizung der Kathodenluft sowie für eine Raumheizung zur Mischkammer MK (Stoffstrom 17) geleitet.

Propan (Stoffstrom 1) wird über die Ventile MV1, MV2 und VV1 zur Schwefelfalle und anschließend über V1 (Stoffstrom 2) zum Reformer geführt. Hier reagiert es mit Luft (Stoffstrom 3, auf 300 °C im Wärmeübertrager WT2 vorgewärmt) zu Synthesegas und wird als Stoffstrom 4 zur Anode der SOFC geführt. Kathodenluft (Stoffstrom 15) wird über die Wärmeübertrager WT2 und anschließend WT1 (Stoffstrom 14) geführt und gelangt auf 650 °C erwärmt zur SOFC.

Kathoden- (Stoffstrom 16) und Anodenabluft (Stoffstrom 5) werden mit der Stützfeuerung des Zündbrenners (Stoffstrom 9) in der Nachbrennkammer verbrannt und über die Wärmeübertrager WT1 und WT2 stufenweise (Stoffströme 7 und 8) abgekühlt.

Der Wärmeübertrager WT2 soll der Mischkammer (MK) eine Heizleistung von fünf Kilowatt für eine Raumheizung zur Verfügung stellen. Daraus ergibt sich der erforderliche Volumenstrom an Raumheizluft (Stoffstrom 17):

$$\dot{V}_{L2-zur-MK}(300\text{ }^{\circ}\text{C}) = \frac{5\text{ kW} * 3.600 \frac{\text{s}}{\text{h}}}{289 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} * 1,293 \frac{\text{kg}}{\text{m}_N^3}} = 48,17 \frac{\text{m}_N^3}{\text{h}} \quad (5.1)$$

Die elektrische Leistung von einem Kilowatt für den Endnutzer und 200 Watt für den angenommenen elektrischen Eigenverbrauch soll im gesamten Bereich einer Brenngasausnutzung von $0,3 \leq FU \leq 0,8$ gewährleistet werden. Die Brennstoffzelle soll mit einer Zellspannung von $U_{Zelle} = 0,7\text{ V}$ betrieben werden. Der maximal erforderliche Brenngasvolumenstrom beträgt:

$$\dot{V}_{H_2+CO,EIN} = \frac{1.200\text{ W}}{0,7\text{ V}} * 0,418 \frac{l_N H_2}{h * A} * \frac{1}{0,3} = 2,39 \frac{\text{m}_N^3 (H_2 + CO)}{h} \quad (5.2)$$

Der erforderliche Propaneinsatz für die Reformierung ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen Synthesegas und Propaneinsatz von ca. 7 : 1 (Gleichung 4.10):

$$\dot{V}_{C_3-POX} = *2,39 \frac{\text{m}_N^3 (H_2 + CO)}{h} * \frac{1 \text{ m}_N^3 C_3H_8}{7 \text{ m}_N^3 BG} = 0,34 \frac{\text{m}_N^3}{h} \quad (5.3)$$

Die Zufuhr an chemischer Energie inklusive des Propanbedarfs für den Zündbrenner (ca. 1,5 Kilowatt) beträgt ca. $P_{chem,C_3H_8} = 10,3\text{ kW}$. Die Summe aus erzielter elektrischer Nettoleistung von $P_{el} = 1,0\text{ kW}$ und Nutzwärme von $\dot{Q}_{zur MK} = 5,0\text{ kW}$ ergeben einen Gesamtwirkungsgrad von

$$\eta_{ges} = \eta_{el} + \eta_{therm} = \frac{1\text{ kW} + 5\text{ kW}}{10,53\text{ kW}} = 0,097 + 0,485 = 0,582 \quad (5.4)$$

Hierbei sind noch keine thermischen Systemverluste an die Umgebung berücksichtigt, die in der Praxis durch zusätzliche Propanzufuhr kompensiert werden müssen. Die Arbeitsweise eines solchen Systems ist eher mit einem portablen Stirlingmotor als mit einem Stromgenerator zu vergleichen. Die resultierenden Enthalpieströme sind in Form eines Sankey-Diagramms in Abbildung 5.2 dargestellt.

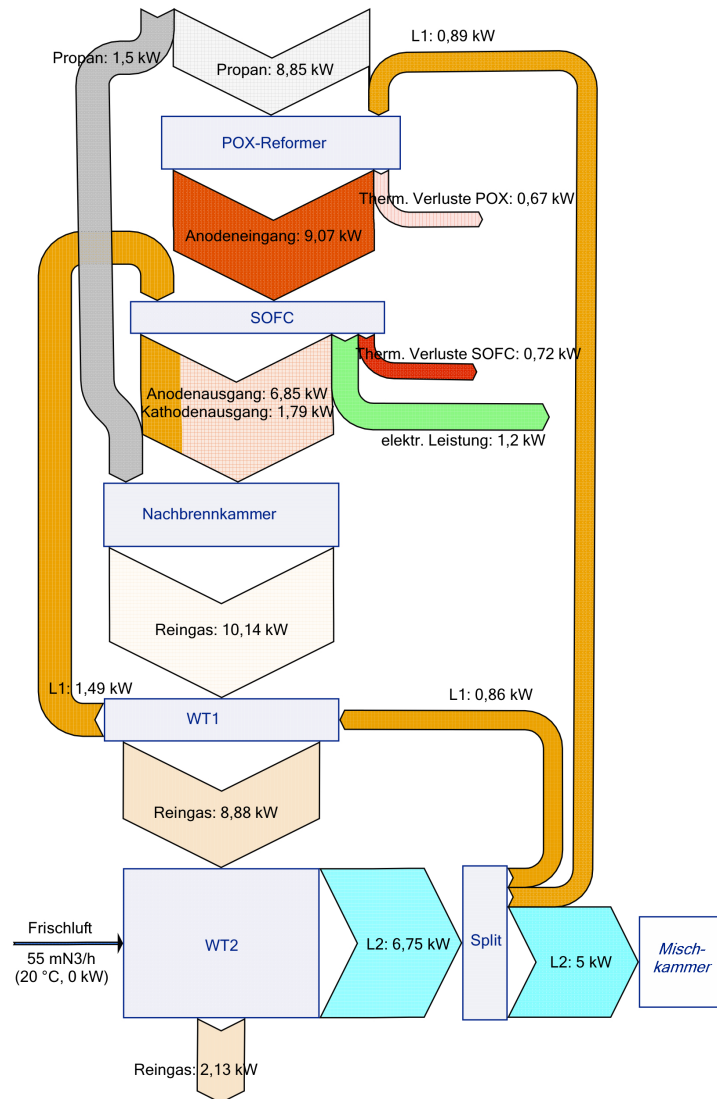


Abbildung 5.2: Demonstrator Systemkonzept: Energieflussdiagramm

Auf der Grundlage der Vorüberlegungen aus den Kapiteln 4.1 bis 4.4 wurde das Systemkonzept unter Berücksichtigung der räumlichen Abmaße der Einzelkomponenten und Zuführungen in eine Konstruktionszeichnung übertragen (Abbildung 5.3).

Den größten Platzbedarf hat die Nachbrenner-Wärmeübertrager-Einheit, darüber befindet sich die sogenannte Hotbox mit dem luftumspülten Reformer sowie ein Mk100-Stack mit 60 Ebenen und einer elektrischen Sollleistung von 1.200 Watt. Eine keramische Umhüllung umgibt die Hotbox zur Gewährleistung einer Stacktemperatur 850 °C. Die Hauptkomponenten sind über Zuleitungen miteinander verbunden, thermische Wechselwirkungen über die Gehäusewände wurden weitgehend ausgeschlossen. Die Mischkammer zur Bereitstel-

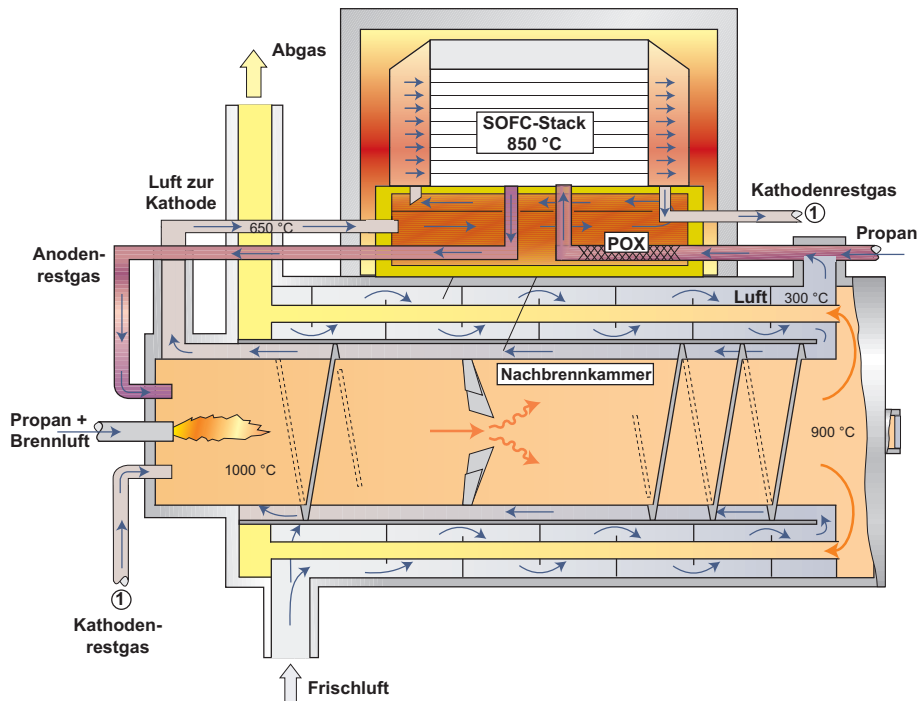


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des SOFC-Demonstrators

lung der Heizwärme würde an den Abgasstrom (Abbildung 5.3, links oben) angeschlossen, wurde im Projekt aus Zeitgründen allerdings nicht realisiert.

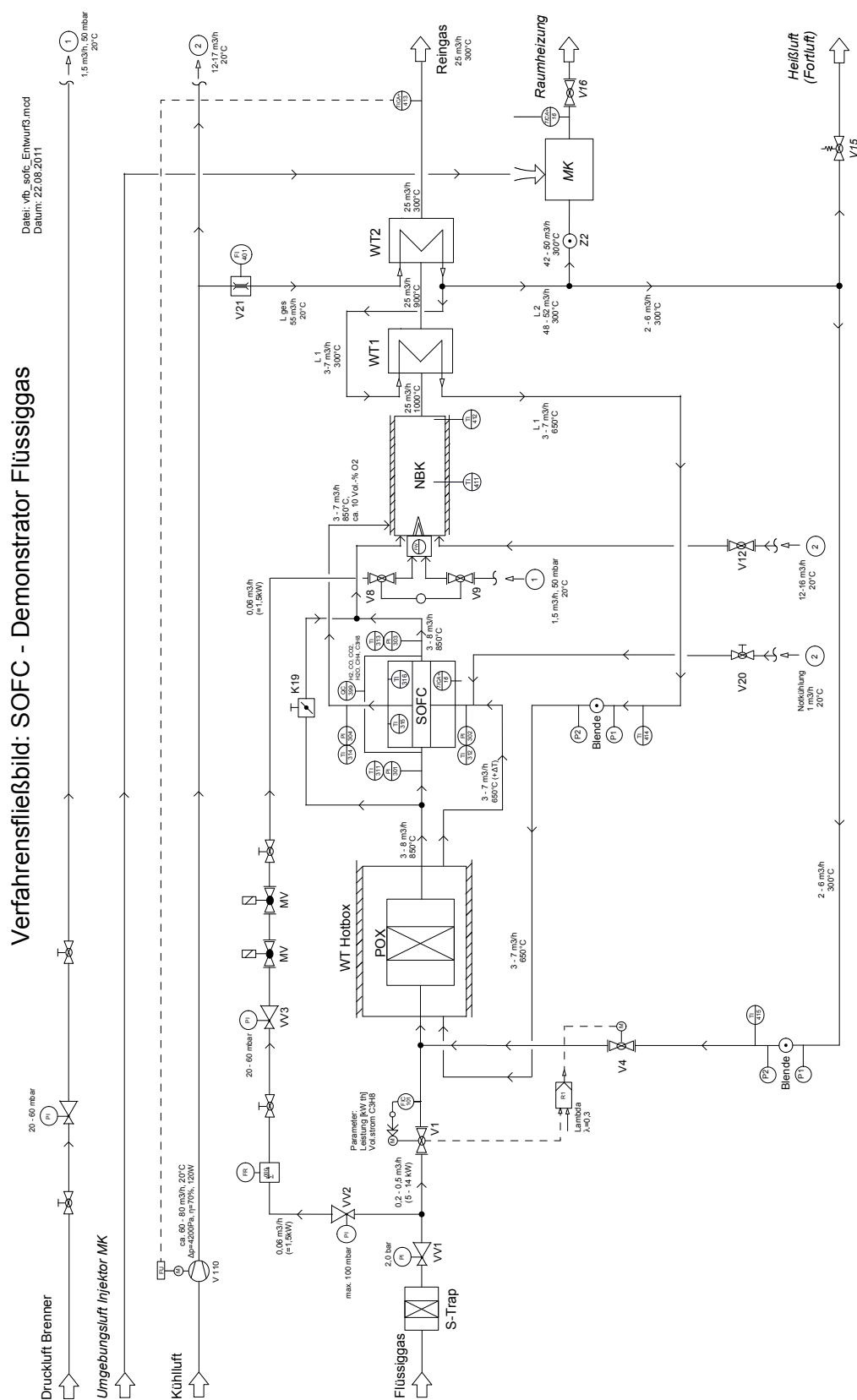
Die elektrische Konditionierung des Brennstoffzellenstroms für interne wie externe Verbraucher war eine weitere Projektaufgabe, die vom Institut für Elektrische Energietechnik bearbeitet wurde [Stagge (2009)].

5.2 Aufbau des Gesamtsystems

Mit der Kenntnis des Betriebsverhaltens der Einzelaggregate (Kapitel 4) wurde das verfahrenstechnische Fließbild aus Abbildung 5.1 auf Seite 114 für das Brennstoffzellengesamtsystem um Messstellen, Regelventile und charakteristische Verfahrenswerte erweitert (Abbildung 5.4).

Ausgehend von der erfolgreich betriebenen Nachbrennkammer-Wärmeübertragungseinheit (Kapitel 4.4.3) waren folgende Aufgaben durchzuführen [Dammeyer (2007a)]:

- Konstruktion und Fertigung der Anfahrklappe K19 für den Bypass von Reformatgas im Anfahrprozess,
- Integration der Schwefelfalle (Abbildung 4.3),
- Montage von Gasstrecken zur partiellen Oxidationsstufe (Durchflussregler FIC 101) und zum Brenner der Nachbrennkammer,



- Konstruktion und Fertigung einer Aufnahmeplattform für den Reformer mit integriertem Wärmeübertrager (Abbildung 4.10 bzw. B in Abbildung 5.5),
- Aufnahme von Stack, Hutzen inklusive Hochtemperatur-Verspannungskonzept oberhalb des Wärmeübertragers (C, E und D in Abbildung 5.5),
- Installation von Mess- und Regelungstechnik zur Temperatur- und Druckmessung; Volumenstrommessung mit Blenden bzw. thermischem Strömungssensor,
- Einbau eines Hochtemperatur-Ventils (F in Abbildung 5.5),
- Rohrleitungsbau zur Anbindung sämtlicher Verfahrensstufen,
- Installation einer Hotbox zur Isolierung des Gesamtsystems (B in Abbildung 5.5).

Das verfahrenstechnische Fließbild (Abbildung 5.4) enthält die implementierten Messstellen und Regelkreise zur Erfassung und Steuerung aller Betriebszustände inklusive Anfahren, stationärem Betrieb und Abfahren. Für den Fall lokaler Überhitzungen, kritischer Druckerhöhungen und eines plötzlichen Ausfalls des SOFC-Stacks wurden automatische Sicherheitsabschaltungen implementiert.

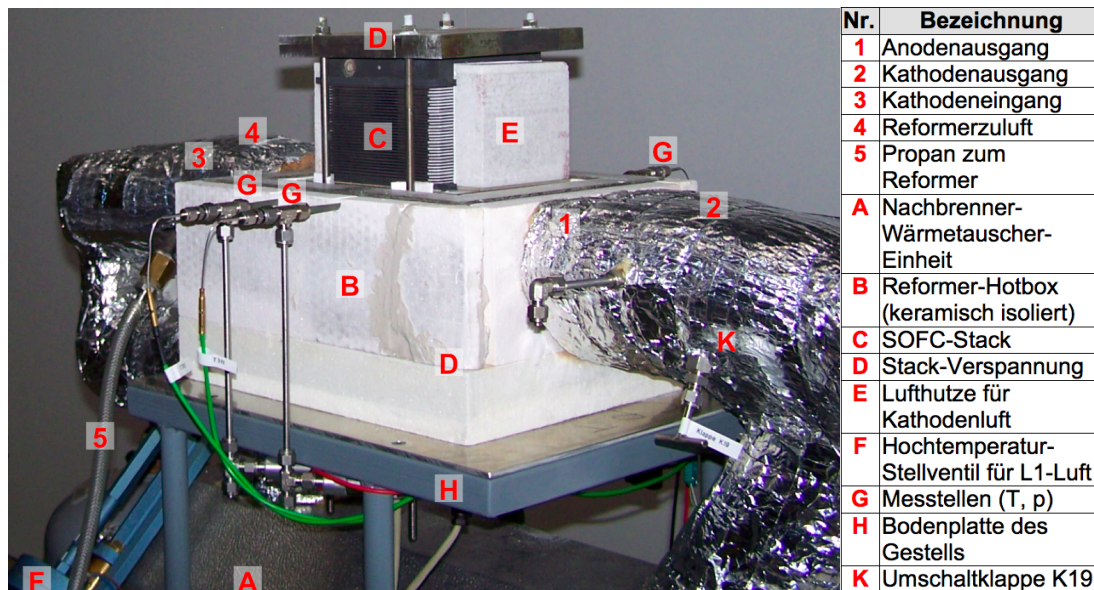


Abbildung 5.5: Zwischenstufe während der Aufbaus des SOFC-Demonstrators

Abbildung 5.5 zeigt den Demonstrator oberhalb der Nachbrennkammer mit der keramisch eingehausten Reformer-Hotbox (B), den isolierten Zuleitungen (1-4) und dem SOFC-Stack (C). Der eingebaute 30-Zellen-Stack Mk100 mit einer Sollleistung von $P_{el} = 350 \text{ W}$ diente dabei als Demonstrator für den ursprünglich geplanten Mk100-Stack mit 60 ESC2-Zellen, der sich unter Betriebsbedingungen als mechanisch instabil erwies und sich ungleichmäßig absetzte.

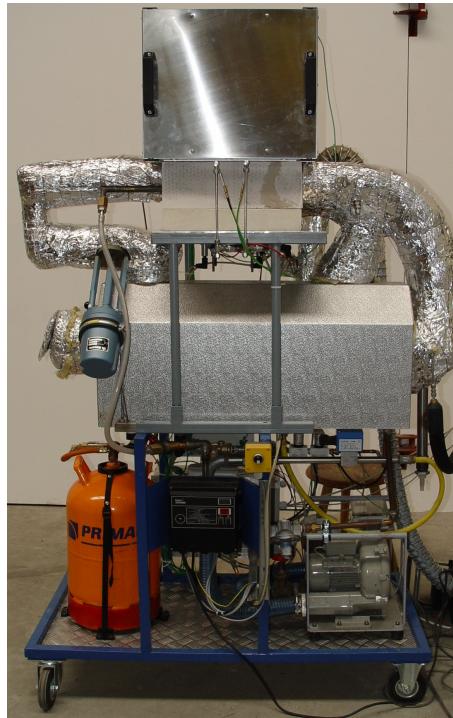


Abbildung 5.6: Gesamtaufbau des SOFC-Demonstrators

Mit der Änderung der Stackleistung waren folgende Änderungen im Gesamtsystem gegenüber dem Verfahrensfließbild in Abbildung 5.4 verbunden:

- Verringerung der Gasdurchsätze für Anodeneingang und Kathodeneingang auf ein Drittel der Auslegungswerte verbunden mit einer entsprechenden Verringerung der Zudosierung der Reformeredukte Propan und Luft,
- Verringerung der Gasdurchsätze in der Nachbrennkammer, weshalb eine permanente Heizunterstützung durch Propan notwendig wurde,
- Verringerung der Gasdurchsätze in den Wärmeübertragern, verbunden mit der Reduzierung der Wärmeübergangskoeffizienten und Wärmeübertragungsleistungen im Vergleich zur Auslegungsrechnung (vergleiche die Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit in den Gleichungen 4.56, 4.53 und folgende),
- Verringerung des Anteiles an erzeugter elektrischer Leistung bei vergleichbarem Eigenverbrauch des Systems (Lüfter, Steuerung),
- Neudimensionierung des Wechselrichters für die geringere Stackspannung eines 30-Zellen-Stacks und eine zusätzliche Spannungswandlung für die Eigenversorgung des Systems bei 24 V.

Abbildung 5.6 zeigt den Gesamtaufbau des Demonstrators. Auf der untersten Ebene befinden sich die Propangasflasche, die Systemsteuerung und das Luftgebläse. Darüber liegen die Nachbrennkammer-Wärmeübertragereinheit in

einer thermischer Isolierung, auf einer separaten Bodenplatte die Reformer-Hotbox sowie der SOFC-Stack in seiner thermischen Isolierung.

5.3 Charakterisierung des Systembetriebs

Mit den durch den Wechsel der Stackleistung verbundenen Änderungen wurde das System in Betrieb genommen und seine Funktionsfähigkeit nachgewiesen [Dietrich (2007a)]. Nach erfolgreichem Start der Nachbrennkammer mit einem Bypass der SOFC-Anodenseite wurde der Reformer gezündet. Nach Erreichen einer Stacktemperatur von $T_{Kern} \geq 750^\circ\text{C}$ wurde spannungsgeführt jeweils so viel Strom erzeugt, dass die Mindestzellspannung von $U_{Zelle,min} = 0,7\text{ V}$ nicht unterschritten wurde. Die Abwärme der Stromproduktion unterstützte die weitere Stackaufheizung bis zum Erreichen eines Betriebszustandes, der die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien zuließ ($T_{Kern} \approx 850^\circ\text{C}$).

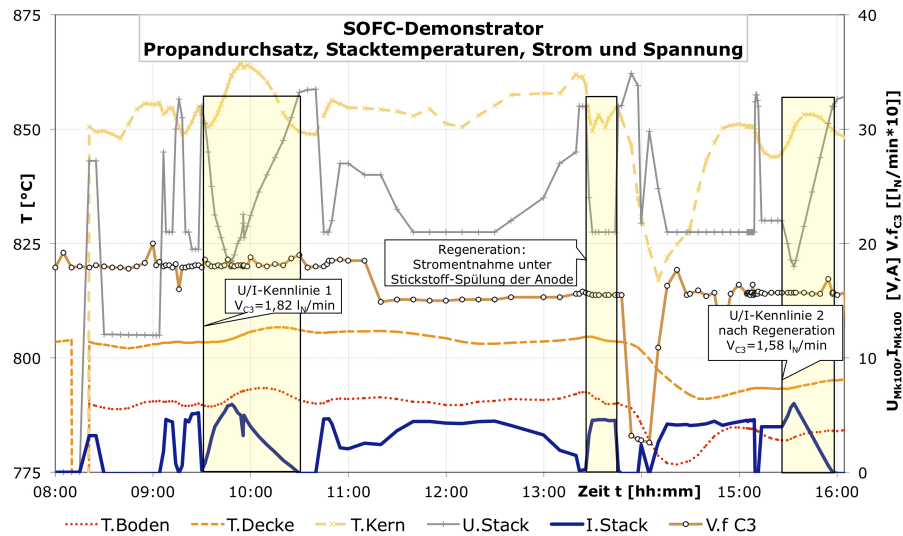


Abbildung 5.7: Stacktemperaturen, Stromstärke und Spannung beim Betrieb des Gesamtsystems

Abbildung 5.7 zeigt die Temperaturentwicklung über einen Versuchstag an drei Stellen des eingehausten Mk100-Stacks: in der Bodenplatte, im Kern und in der Deckplatte. Bei Erreichen des Sollwertes für die Kerntemperatur von 850°C lagen die Temperaturen am Rand des Stackes um $50 - 60\text{ K}$ darunter. Die Stacktemperatur wurde über die Dosierung der Stromproduktion gesteuert, die resultierende Stackaufheizung wirkte sich im Kern deutlich stärker aus ($\Delta T_{Kern} > 10\text{ K}$ im Verlauf einer Kennlinienbestimmung) als in den Randbereichen ($\Delta T_{Boden/Decke} < 3\text{ K}$ im Verlauf der Kennlinienbestimmung).

5.3.1 Stackleistung im Gesamtsystem

Die Systemgrenzen des Demonstrators erlauben nur eine eingeschränkte Variation der Betriebspunkte durch unterschiedliche Propanzufuhr zum Reformier von $\dot{V}_{C_3-POX} = 1,58 \text{ bzw. } 1,82 \text{ l}_N/\text{min}$ (Abbildung 5.8). Unter der Annahme eines Reformierwirkungsgrades von $\eta_{Ref} \approx 0,75$ ($\lambda = 0,35$ bei einer Reformiertemperatur $T_{Ref} = 750^\circ\text{C}$) gelangt eine chemische Eingangsleistung von $\dot{V}_{An} * H_{i,An} = 1,84 \text{ bzw. } 2,82 \text{ kW}$ in den Stack.

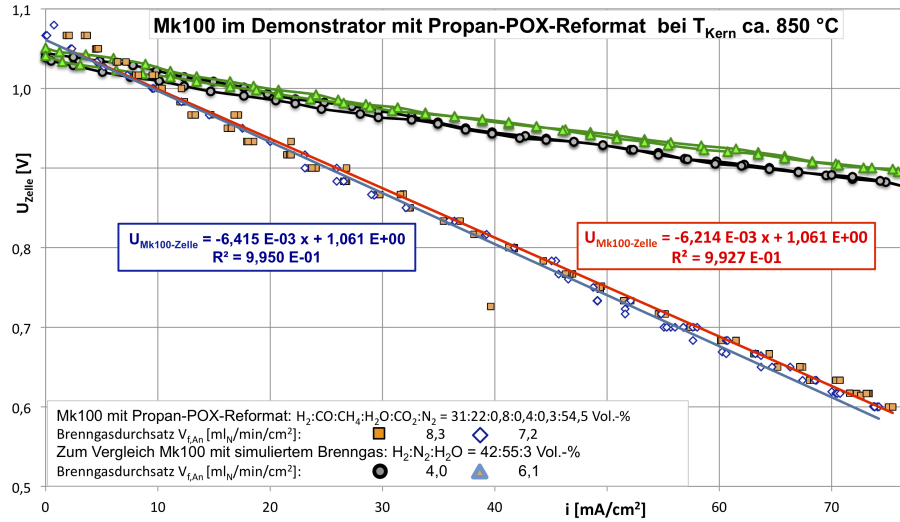


Abbildung 5.8: Strom-Spannungs-Kurven des Mk100-Stacks im Gesamtsystem

Aus den Strom-Spannungskennlinien lässt sich eine starke Erhöhung des flächenbezogenen Zellwiderstandes gegenüber den Stackuntersuchungen in der Ofenumgebung des CUTEC-Prüfstandes (Kapitel 4.3.5) auf $ASR_{Mk100-Sys} > 6 \Omega * cm^2$ ablesen, deren Ursachen anschließend weiter untersucht wurden. Mit der maximalen flächenspezifischen Leistung des Stacks im Endpunkt der Kennlinie von

$$(P/A)_{Mk100-System,max} = U_{Zelle} * i_{max} = 0,6 V * 75 \frac{mA}{cm^2} = 45 \frac{mW}{cm^2} \quad (5.5)$$

wurden lediglich 30 % des in der Ofenumgebung gemessenen Maximalwertes für den Mk100-Stack (Gleichung 4.42) erreicht. Der im Gesamtsystem erreichte elektrische Stackwirkungsgrad lag daher im Bereich von $\eta_{el,Mk100} = 4 - 6 \%$.

5.3.2 Stackregeneration

Zunächst wurde als Ursache für die geringe Stackleistung während des Aufheizevorganges entstandene Rußbildung an der Anode vermutet, wenn Reformatgas nicht vollständig über den Bypass am Stack vorbei geleitet wird sondern teilweise auf den noch kalten Stack trifft. Dabei kann die Gastemperatur auf der Anode unter die Rußgrenztemperatur absinken (vergleiche Kapitel 4.2.1.3 und Abbildung 4.5). Zur Stack-Regeneration wurde eine elektrische Last von $I \approx 5\text{ A}$ bei anodenseitiger Stickstoffzufuhr angelegt (Abbildung 5.7, ab ca. 13:30 Uhr bei einer Zellspannung von $U_{\text{Zelle}} = 0,7\text{ V}$). Mit dem Stromfluss wird ein Sauerstoffionenstrom durch den Elektrolyten erzeugt, der eventuell abgelagerten Ruß oxidiert (entsprechend der Reaktionsgleichung 3.15). Rußabbrand ist durch eine kontinuierliche Analyse des Anodenabgases feststellbar, wenn bei reiner Stickstoffzufuhr Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid detektiert werden.

Die zweite Strom-Spannungs-Kennlinie nach erfolgreicher Regeneration (Reformatdurchsatz $\dot{V}_{\text{An}} = 7,2\text{ ml}_N/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ in Abbildung 5.8) zeigte keine Erhöhung der möglichen Leistungsdichte, so dass die vermutete Ursache für die Stackdegradation, Rußablagerung auf der SOFC-Anode, ausgeschlossen werden konnte.

5.3.3 Thermische Abstrahlung des Demonstrators

In Abbildung 5.7 wurde bereits die Temperaturspreizung im Stack während des Systembetriebs dokumentiert. Diese führt zu Zellbereichen mit deutlich schlechterer ionischer Leitung im Elektrolyten bei verringerter lokaler Temperatur und damit zum Anstieg des inneren Widerstandes.

Zur Abschätzung der Wärmeverluste über die Außenhaut wurden die Oberflächentemperaturen mit Hilfe einer Wärmebildkamera aufgenommen. In Abbildung 5.9 ist die Isolierung des Stacks als Quadrat mit fast durchgängig niedriger Oberflächentemperatur zu erkennen (vergleiche Abbildung 5.6), die Reformer-Hotbox darunter zeigt deutlich wärmere Oberflächentemperaturen und darunter die Reformerplatte teilweise mit Temperaturen am oberen Ende der angepassten Temperaturskala. Die besonders hohe Temperatur an der Unterseite der Reformerplatte ist ein Zeichen für eine hohe Wärmeabstrahlung der Nachbrennkammer, die trotz umhüllender Wärmeübertrager von unten die Reformerplatte aufheizt.

Von den vier ausgewerteten Messpunkten auf der Oberfläche der Stackisolierung zeigt die Temperatur $T_{P03} = 126,4^\circ\text{C}$ (Unterkante der Stackisolierung in Abbildung 5.9) verstärkte Wärmeverluste an den Stoßkanten der mikroporösen keramischen Isolierung an. Abbildung 5.10 gibt den zeitlichen Verlauf der Aufheizung des SOFC-Demonstrators anhand der Messpunkte der Wärmebildkamera wieder. Die Stackisolierung verbleibt in der Stackmitte $T_{P01} < 85^\circ\text{C}$

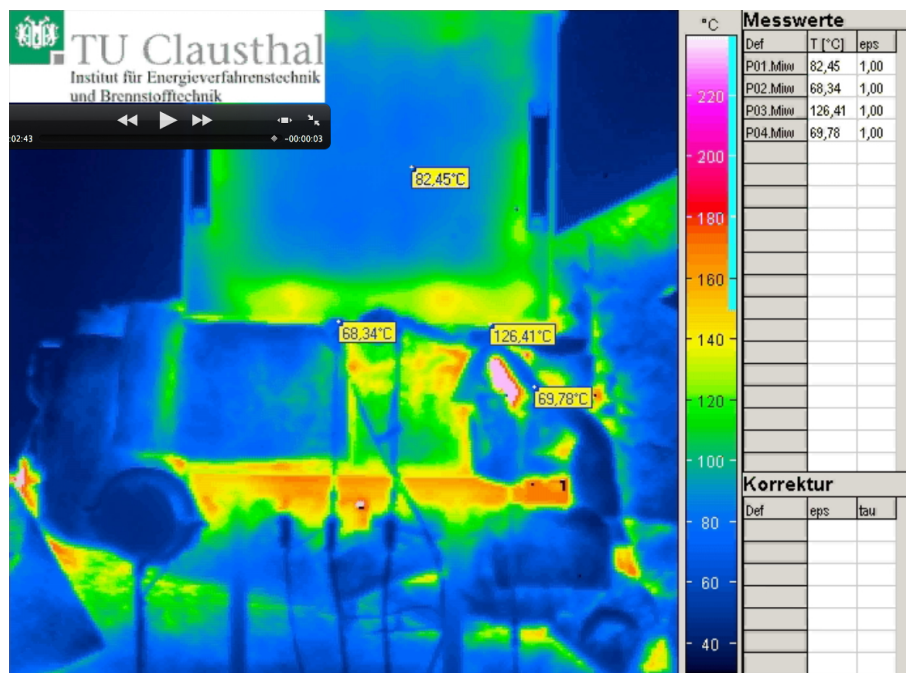


Abbildung 5.9: Wärmebildkameraaufnahme des SOFC-Demonstrators

und liegt damit über dem Zielwert von 50 °C. Es ist anzunehmen, dass die unzureichende thermische Isolierung einen Beitrag zur Temperaturspreizung innerhalb des SOFC-Stacks liefert und damit eine der Ursachen für die Verringerung des Stackwirkungsgrades im Demonstratorbetrieb darstellt.

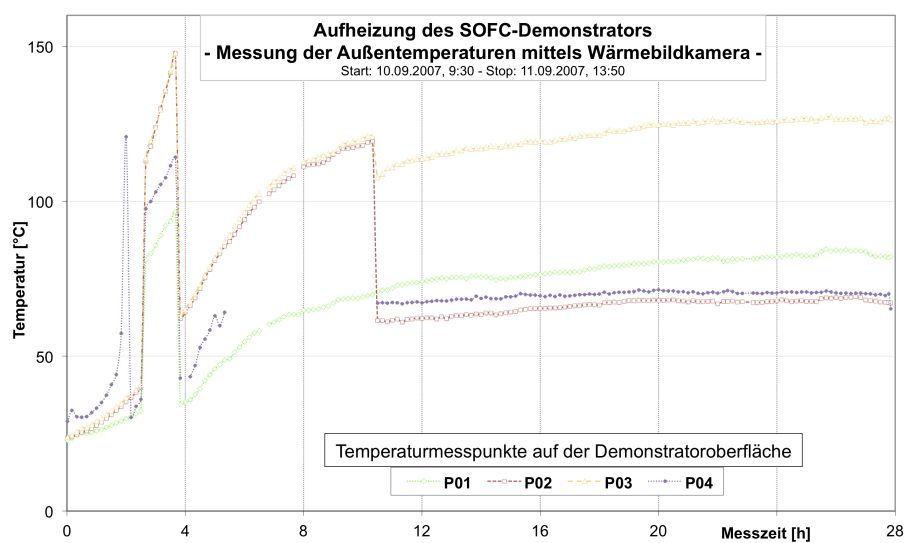


Abbildung 5.10: Aufheizkurven des SOFC-Demonstrators
(Messpunkte der Wärmebildkamera aus Abbildung 5.9)

Oberflächenabschnitt	Fläche [m ²]	T_{OF} , gemittelt [°C]	$\dot{Q}_{OF, Konvektion}$ [W]	$\dot{Q}_{OF, Strahlung}$ [W]
SOFC (blau)	0,86	82	557,5	232,1
SOFC (Grün)	0,16	125	177,0	90,6
SOFC (Gelb)	0,05	140	67,4	37,0
Reformerbox	0,37	70	194,6	122,8
Gesamt	1,44		996,5	482,5

Tabelle 5.1: Wärmeverluste über die Außenwand der SOFC-Box und der Reformerbox

Die Wärmeverluste über die Außenwand können über die Oberflächentemperatur des Reformers und der SOFC-Hotbox unter Verwendung der Gleichungen 4.59 und 4.60 abgeschätzt werden. Für die Übersicht in Tabelle 5.1 wurden die Bereiche unterschiedlicher Oberflächentemperatur der SOFC-Hotbox anhand des Wärmebildes in Abbildung 5.9 mittleren Temperaturen zugeordnet. Es wurde der Wärmeübergangskoeffizient für freie Konvektion in eine Luftumgebung von 20 °C von $\alpha \approx 10,5 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ zugrunde gelegt sowie die hemisphärischen spektralen Emissionsgrade für gewalztes Stahlblech von $\varepsilon_{Stahl} \approx 0,56$ und von Gips für die Keramikumhausung der Reformer-Hotbox von $\varepsilon_{Gips} \approx 0,9$.

Diese Abschätzung ergibt konvektive Wärmeverluste über die Oberfläche der SOFC-Hotbox und der Reformer-Hotbox von $\dot{Q}_{SOFC-Box, Konvektion} = 360 \text{ W}$ bzw. $\dot{Q}_{Reformer-Box, Konvektion} = 130 \text{ W}$ abgeschätzt werden. Die Oberflächentemperaturen von teilweise deutlich über 100 °C führen zusammen mit den hohen Emissionsgraden für Stahlblech und Gips zu deutlichen Strahlungsverlusten von $\dot{Q}_{OF, Strahlung} = 483 \text{ W}$.

5.3.4 Begutachtung des Mk100-Stacks nach Betrieb im Demonstrator

Nach dem Versuchsbetrieb im Demonstrator wurde der SOFC-Stack ausgebaut und begutachtet. Abbildung 5.11 zeigt den ausgebauten Stack. Angegeben ist die Stackhöhe an den jeweiligen Eckpunkten vor (h_0) und nach dem Demonstratorbetrieb (h). Das ungleichmäßige Absetzen des Stacks ist sowohl optisch auffällig als auch an den veränderten Höhen ablesbar. Der Hersteller gab als Ursache für das Absetzen eine Erweichung des Dichtungsmaterials (Glaslot) während des Betriebes an. Aufgrund der mechanischen Last der zur Abdichtung aufgetragenen Verspannkraften (Vergleiche Kapitel 4.3.5) kommt es daraufhin zur plastischen Verformung der Dichtungen. Schmauchspuren am Kathodenausgang wiesen zusätzlich auf einen Brand innerhalb des Stacks hin, weil Anodengas durch Undichtigkeiten auf die Kathodenseite übergetreten war. Ob die

Undichtigkeiten bereits zum Zeitpunkt der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie aus Abbildung 5.8 bestanden, ließ sich nicht mehr verifizieren.

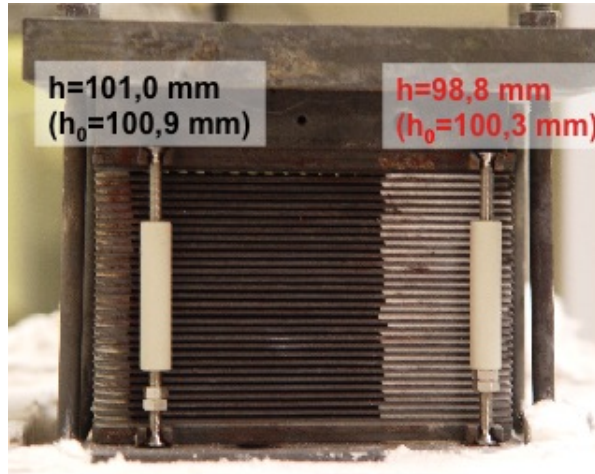


Abbildung 5.11: Ausgebauter Mk100-Stack nach Betrieb im Demonstrator

5.4 Energiebilanz und Systemwirkungsgrad

Mit der erreichten Stackleistung von $P_{el, Mk100-System} = 109\text{ W}$ im SOFC-Demonstrator ist eine Gesamtbilanz des tatsächlichen Betriebs wenig sinnvoll. Stattdessen wird das ursprüngliche Systemkonzept – Erzeugung einer elektrischen Sollleistung von 1.200 Watt und einer Heizleistung von fünf Kilowatt für eine Raumheizung (siehe Energieflussdiagramm 5.2) – um die bei den Systemuntersuchungen festgestellten thermischen Verluste ergänzt.

Mit dieser Rechnung lässt sich das Wirkungsgradpotenzial des konzipierten Gesamtsystems mit einem Stack nach der Anfangsspezifikation abschätzen.

Abbildung 5.12 zeigt das Sankey-Diagramm eines Demonstrators mit einer SOFC-Brennstoffzelle mit der zugrunde gelegten Sollleistung und den während der durchgeführten Systemversuche ermittelten Energieströmen. Die Mischkammer wird mit der Sollleistung von 5 kW_{th} beaufschlagt. Sämtliche thermischen Verluste des Systems müssen durch zusätzliche Propanzuosierung dem System zugeführt werden. Dadurch verringert sich der Wirkungsgrad des Systems auf

$$\eta_{ges} = \eta_{el} + \eta_{therm} = \frac{1\text{ kW} + 5\text{ kW}}{11,1\text{ kW}} = 0,090 + 0,450 = 0,54 \quad (5.6)$$

Dieser Wert ist als äußerst optimistisch einzuschätzen, da zum einen die Berechnung der Wärmeverluste über die Oberflächentemperatur als nicht son-

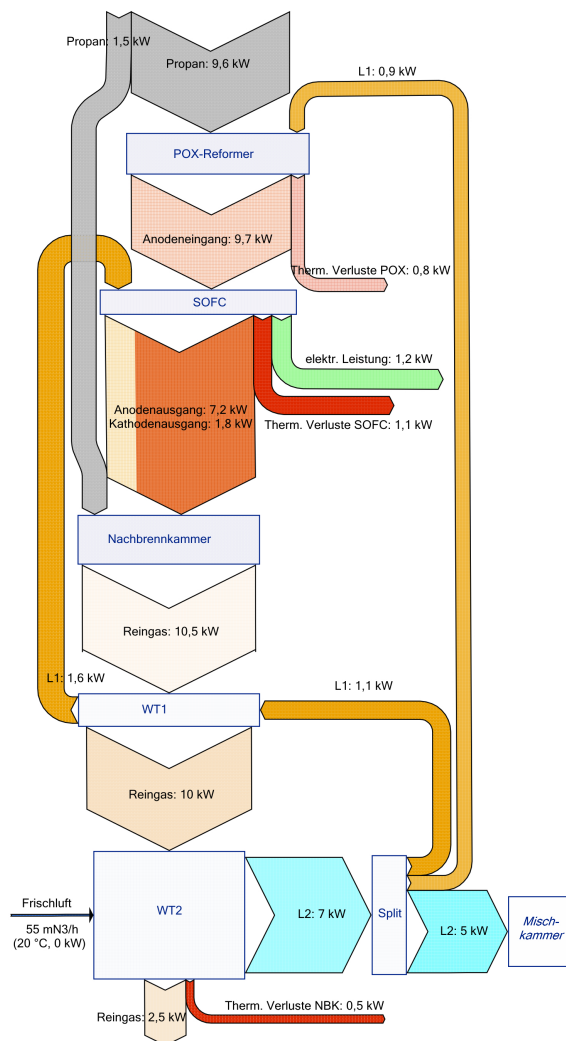


Abbildung 5.12: Demonstrator Systemkonzept: Energieflussdiagramm mit thermischen Verlusten aus dem Versuchsbetrieb

derlich genau einzuschätzen ist, Leitungsverluste über die Rohrleitungen nicht berücksichtigt wurden und die Erhöhung der Propanzufuhr selbst zu einem weiteren Anstieg der thermischen Verluste führen kann.

6 *Auswertung*

Mit dem SOFC-Demonstrator wurde ein kommerzieller SOFC-Stack – trotz mehrmaliger Designänderungen während der Stackentwicklung – im Verbund mit einem Reformer zur partiellen Oxidation von Propan sowie einer Nachbrennkammer für die thermische Abgasverbrennung und Abwärmenutzung betrieben und damit gleichzeitig Strom und Wärme für externe Verbraucher erzeugt. Es wurde die Funktionsfähigkeit aller Einzelbaugruppen nachgewiesen wie auch ihr Zusammenspiel im Gesamtsystem.

Damit wurde das wichtigste Ziel des Demonstratorprojektes erfüllt, eine erste Spezifikation der Komponenten eines Gesamtsystems zu erarbeiten und im realen Betrieb zu überprüfen. Die Produktentwicklung einer propanbetriebenen APU für dezentrale Anwendungen kann auf die gesammelten und hier zusammengefassten Erfahrungen aufbauen und in weiteren Entwicklungszyklen mit jeweils verbesserten Demonstratoren vorgetrieben werden.

Die wichtigste Erkenntnis des Demonstratorprojektes ist die Notwendigkeit klarer Vorgaben für die gewünschten Produkteigenschaften des Gesamtsystems zu Beginn der Planungsphase. Der hauptsächliche Kundennutzen eines SOFC-Systems besteht in der Stromproduktion, zusätzlich erforderliche Nutzwärme kann mit herkömmlichen Heizgeräten besser und preiswerter erzeugt werden. Daher kann die Zielstellung für die Systementwicklung neben der Stromerzeugung nur in der Vermeidung bzw. in der sinnvollen Nutzung der entstehenden Prozesswärme liegen.

Für die Entwicklung eines Systems mit zunächst unscharf umrissenen Produkteigenschaften der Einzelbaugruppen zu Beginn des Projektes ist darüber hinaus eine Projektstruktur erforderlich, die eine Abschätzung jeder Änderung in der Spezifikation einer Baugruppe auf die Betriebsweise anderer Baugruppen und des Gesamtsystems ermöglicht. Hier empfiehlt sich ein Projektteam, in dem jeder Mitarbeiter neben dem Verständnis für die von ihm verantwortete Baugruppe die Wirkung einzelner Designentscheidungen auf das Gesamtsystem erfassen und dem Team als Option für die z. T. unvermeidlichen Anpassungen zur Verfügung stellen kann. Für die Reaktion auf sich verändernde Randbedingungen während der Projektlaufzeit empfiehlt sich eine vernetzte Produktentwicklung mit gemeinschaftlicher Verantwortung für das Gesamtsystem.

Der Betrieb des Gesamtsystems ermöglichte wichtige Erfahrungen für die Entwicklung künftiger Generationen von propanbetriebenen APU für dezen-

trale Anwendungen.

6.1 Propanreinigung von Schwefelverbindungen

Eine Reinigungsstufe mit 57 ml Adsorbensvolumen, befüllt mit zeolithbasierendem Adsorbens Z1 und metallischem Adsorbens M1 (34,8 + 11,0 g) konnte den Schwefel einer 11-kg-Propanflasche sicher zurückhalten. Zu berücksichtigen ist dabei, dass Schwefel in einigen kommerziellen Propanflaschen kaum nachweisbar ist. Allerdings erlaubt die derzeit gültige DIN-Norm einen Gehalt von 50 ppm ($\hat{=}$ [mg/kg]) flüchtigen Schwefel und ist als Basis für die Auslegung zu verwenden. Für den realen Schwefelgehalt einzelner Propanflaschen kann die Schwefelfalle damit deutlich überdimensioniert worden sein, allerdings ist eine Auslegung in Abhängigkeit von Produktionschargen für den Massengebrauch nicht praktikabel.

Für zukünftige Brennstoffzellenprodukte auf der Basis von kommerziellem Propan bietet sich auf Basis dieser Vorarbeiten die Entwicklung eines Zubehörbauteils Schwefelfalle an, für das Zusatzfunktionen wie die Anzeige des Füllungsgrades bzw. der Restkapazität sowie ein preiswertes Wiederaufbereitungskonzept für verbrauchte Adsorbentien zu entwickeln sind.

6.2 Reformer

Für die Reformierung von Kohlenwasserstoffen für die SOFC bietet sich die katalytische partielle Oxidation an, wenn die Anforderungen einer einfachen Gaszuführung und eines schnellen Startverhaltens für wichtiger erachtet werden als der Gesamtwirkungsgrad des Systems.

Die partielle Oxidationsstufe konnte im SOFC-Demonstrator in einem engen Bereich für den Propandurchsatz von $1,5 < \dot{V}_{C_3H_8} < 2 \text{ l}_N/\text{min}$ mit vorgewärmter Luft stabil betrieben und dabei der vorgegebene Temperaturbereich des Katalysators eingehalten werden. Für den eingesetzten Monolithkatalysator E1 mit einem Füllvolumen von $V_{Kat} = 76 \text{ ml}$ entsprach die Propandurchsatzvariation bei der nach der Temperatur eingestellten Luftzahl einem GHSV-Bereich von $8.500 - 13.500 \text{ h}^{-1}$ und damit weniger als 20 % der vom Hersteller vorgegebenen Raumgeschwindigkeit. Eine Annäherung an die Mindestluftzahl $\lambda_{min} = 0,31$ wurde demonstriert, die Produktgaszusammensetzung entsprach dem thermodynamischen Gleichgewicht.

Für zukünftige Brennstoffzellenprodukte ist die genaue Erfassung des Temperaturprofils im Reformer für eine genaue Eingrenzung des Betriebsfeldes erforderlich unter Berücksichtigung der Einflüsse durch die Wärmezufuhr der Reaktion, Wärmeabfuhr durch das Reformerprodukt und die Wärmeleitung über Rohrwände und Zuleitungen. Die thermische Isolierung sollte möglichst genau

auf das gewünschte Temperaturprofil abgestimmt werden. Für die Stackaufheizung kann die Reaktionswärme des Reformers nur einen unwesentlichen Beitrag leisten, außerdem wird die Wärme nicht zielgerichtet übertragen, so dass eine thermische Kopplung zwischen Reformer und Stack nicht zwingend erforderlich scheint.

Offene Fragen sind weiterhin die mögliche Rußbildung im dynamischen Betrieb (Anfahren) sowie die Möglichkeit eines Teillastbetriebes des Reformers mit entsprechend geringerer Propanzufuhr, aber weiterhin ausreichender Reaktionswärme für den thermischen Selbsterhalt der Reformierungsstufe sowie die Lebensdauer des Katalysators im Einsatz in einer APU für dezentrale Anwendungen.

6.3 SOFC-Stack Mk100

Mit dem ersten kommerziell verfügbaren SOFC-Stack konnte gezeigt werden, dass die gleichzeitige Erzeugung von Strom und Wärme auf der Basis von partiell oxidiertem Propan möglich ist. Diese Stackgeneration war ein wichtiger Entwicklungsschritt für die SOFC-Technologie, denn der Stack konnte in praxisnaher Umgebung erprobt und der Verbesserungsbedarf für die Produktweiterentwicklung ermittelt werden.

Aus dem Demonstratorbetrieb lassen sich folgende notwendige Ziele für die Zell- bzw. Stackentwicklung ableiten:

1. Erhöhung der Stacklebensdauer durch verbesserte Stabilität gegenüber der mechanischen Verspannung einerseits sowie der Verringerung der Degradation bei thermischen und bei Lastzyklen.
2. Verringerung des Innenwiderstandes des Stacks durch Vergleichmäßigung der Temperaturverteilung unter Betriebsbedingungen, verbesserte Kontaktierung sowie leistungsfähigere Zellen.
3. Erhöhung der Brenngasausnutzung durch Maßnahmen zu Punkt 2 und die dadurch mögliche Verschiebung des Betriebspunktes zu höherer Stromdichte bei Einhaltung der Mindestzellspannung. Für eine hohe Brenngasausnutzung sind eventuell auch die Gaszuführungen im Stack sowie der anodenseitige Diffusionskoeffizient der Einzelzellen zu optimieren.
4. Verringerung der Stackkosten. Der Mk100-Stack war als Entwicklungsprojekt noch nicht als Massenprodukt verfügbar. Für zukünftige Brennstoffzellenprodukte müssen die Stackkosten innerhalb der Zielvorgaben für das Gesamtsystem liegen.

6.4 Nachverbrennung

Die möglichst kompakte Bauweise einer Nachverbrennung, verbunden mit der Bereitstellung der Abwärme für andere Prozessstufen, ist die Voraussetzung für ein Gesamtsystem mit möglichst geringen thermischen Verlusten. Mit den zu Projektbeginn zur Verfügung stehenden Auslegungsgrundlagen wurde eine kombinierte Nachbrenner-Wärmeübertragereinheit gebaut, die sowohl ein Abgas mit geringem Kohlenmonoxidgehalt erzeugen als auch mit Hilfe zusätzlicher Propanzudosierung über die Ringleitung die erforderlichen Temperaturen für die Luftströme zum Reformier und zum SOFC-Stack bereitstellen konnte. Dabei wurde die maximal zulässige Brennraumtemperatur von $T_{NBK} = 1.100\text{ °C}$ nicht überschritten.

Für zukünftige Brennstoffzellenprodukte sind die Stackleistung und die zu erwartenden Gasströme vorab zu definieren, um den Nachbrenner auf die tatsächlich zu erwartenden Betriebspunkte hin auszulegen. Die Auslegung muss dabei sowohl die stationären Betriebspunkte Volllast und Teillast als auch den transienten Aufheizvorgang des Gesamtsystems abbilden. Für eine flexible Regelung der Nachverbrennung sind weitere Stellgrößen wie Zusatzluft bzw. Zusatzbrennstoff sowie die Möglichkeit der Aufteilung der Gasströme erforderlich.

Zur Verringerung von Größe und Gewicht der Nachbrennkammer-Wärmeübertrager-Einheit ist die Verwendung von Porenbrennern bzw. katalytischen Brennern zu prüfen, die eine kompaktere Bauweise ermöglichen aber auch Kompromisse hinsichtlich der Betriebsparameter (Temperaturen, Gasdurchsätze, Druckverlust) erfordern. Für eine Intensivierung des Wärmeübergangs ist zusätzlich die Umhausung der Nachbrennkammer mit speziell angepassten Plattenwärmeübertragern zu prüfen.

6.5 Gesamtsystem

Mit dem SOFC-Demonstrator als APU für dezentrale Anwendungen wurde erstmals die gesamte Systemkette für die gleichzeitige Strom- und Wärmeproduktion aus Propan mit einem kommerziellen SOFC-Stack betrieben. Daraus lassen sich Schlussfolgerungen für eine Produktentwicklung ziehen, die den kommerziellen Einsatz von propanbetriebenen APU mit SOFC-Technologie in der Zukunft ermöglichen helfen.

Wesentliche Erkenntnis für das Gesamtsystem ist die Tatsache, dass für die Dimensionierung aller Prozessstufen eine thermische Analyse der Einzelbaugruppen und ihrer Verbindungen untereinander sowie zur Außenwelt erforderlich ist. Nur durch eine möglichst enge thermische Kopplung der Hochtemperaturprozessstufen können die auftretenden thermischen Verluste reduziert und ein kommerziell lukrativer Systemwirkungsgrad ermöglicht werden. Ausgehend von den Ergebnissen des Betriebes des SOFC-Demonstrators ist daher ein Ge-

samtkonzept mit optimaler thermischer Integration und Isolierung gegenüber der Umgebung zu entwickeln, das

- eine Reformierungsstufe beinhaltet, deren Reaktionswärme für einen optimalen Reformerwirkungsgrad dosiert abgeführt werden kann. Die Koppelung mit der vergleichsweise geringen Aufheizung der Kathodenluft hat sich als nicht zielführend erwiesen. Für eine bessere Regelbarkeit sind zumindest im Entwicklungsstadium weitere Messstellen für lokale Katalysatortemperaturen sowie eine Volumenstrommessung der POX-Luft vorzusehen,
- SOFC-Zellen mit einer möglichst hohen Brenngasausnutzung bei möglichst hoher Betriebsspannung verwendet, d. h. Zellen mit minimalem Zellwiderstand bei hoher Leistungsdichte. Verbesserungen sind möglich einerseits durch den Einsatz von Elektrolytmaterialien mit höherer Ionenleitfähigkeit bzw. geringerer Schichtdicke sowie andererseits durch die gezielte Verbesserung der Anodenmaterialien und -strukturen, um eine hohe Brenngasausnutzung bei geringem Diffusionswiderstand zu ermöglichen. Die Entwicklung von Anoden für die direkte elektrochemische Oxidation von Kohlenwasserstoffen könnte die vorhergehende Reformierungsstufe überflüssig machen und zu deutlich einfacheren Systemen führen. Für eine Absenkung der Betriebstemperatur der SOFC ist neben der Erhöhung der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten bei geringeren Temperaturen auch die Entwicklung von Kathodenkatalysatoren für entsprechend niedrigere Temperaturen erforderlich,
- mit verbesserter Stacktechnologie eine weitgehende Übertragung der spezifischen Zelleistung auf Stackebene ermöglicht, u. a. durch die Gewährleistung einer homogenen Betriebstemperatur über den gesamten SOFC-Stack in unterschiedlichen Betriebsmodi, geringere Kontaktwiderstände etc., darüber hinaus ermöglicht die weitere Reduktion von Stackgewicht bzw. -volumen eine höhere Kompaktheit des Gesamtsystems,
- mittels regelbarer Nachverbrennung die Betriebsphasen Aufheizung, Vollast und Teillast auf Basis der Stoffströme neuer SOFC-Stacks abbildet und dabei weitestgehend mit den heißen Abgasen der SOFC auskommt. Dazu sind experimentell ermittelte Leistungskurven der SOFC-Stacks unabdingbar. Die Verwendung eines Porenbrenners kann den Brennraum deutlich reduzieren sowie die Temperaturverteilung vergleichmäßigen. Alternativ ist auch der Einbau von Wärmeübertragerwendeln in den Brennraum hinter der Verdrallungseinrichtung denkbar. Das Konzept der Kombination aus Nachverbrennung und Wärmeübertragung ist weiterzuentwickeln, die Möglichkeit der Umhausung der Nachbrennkammer mit entsprechend angepassten Plattenwärmeübertragern ist zu prüfen,
- durch kompakten Aufbau und thermische Isolation eine Oberflächentem-

peratur von unter 50 °C und durch intelligente Wärmenutzung möglichst Abgastemperaturen von unter 100 °C ermöglicht. Die interne Nutzung der entstehenden Prozesswärme im System könnte z. B. durch die Verwendung eines Thermogenerators erhöht werden.

- optimiert ist auf einen minimalen elektrischen Eigenverbrauch durch das Kathodenluftgebläse (Detailaufgabe: Minimierung des Druckverlustes) und die elektrische Konditionierung.

Da diese Arbeiten mit neuen Stackgenerationen durchzuführen sind, ist auf der Basis einer detaillierten Stackcharakterisierung das angepasste Systemkonzept neu zu entwickeln, dabei die erreichten Verbesserungen der SOFC-Technologie aufzunehmen und in eine verbesserte Systemleistung zu überführen.

Weitere Fragen auf dem Weg zur Produktentwicklung wie Startzeit, volumen- bzw. massenspezifische Leistung, Gesamtwirkungsgrad, Gesamtlebensdauer, Systemkosten u. a. sind für ein Nachfolgesystem zu bearbeiten.

Literaturverzeichnis

- [Atkins u. a. 2006] ATKINS, P.W. ; DE PAULA, J. ; HÖPFNER, A. ; BÄR, M.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 2006 <http://books.google.de/books?id=rSX3AAAACAAJ>. – ISBN 9783527315468
- [Badwal 1992] BADWAL, S.P.S.: Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity. In: *Solid State Ionics* 52 (1992), May, Nr. 1-3, S. 23–32
- [Ball u. Wietschel 2009] BALL, Michael ; WIETSCHEL, Martin ; M. BALL, Shell N. (Hrsg.) ; M. WIETSCHEL, Karlsruhe G. Fraunhofer ISI I. Fraunhofer ISI (Hrsg.): *The Hydrogen Economy: Opportunities and Challenges*. Cambridge University Press, 2009
- [Banna 2011] BANNA, Jim: *Application of a SECA stack design into a Heavy Duty Truck APU*. <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/11/seca/pdf/ThuPM/Banna.12thAnnualSECAWorkshopJuly26-282011.pdf>. Version: Juli 2011, Abruf: 26.1.2012
- [Barin 1989] BARIN, Ihsan: *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim; Basel: VCH, 1989
- [Berkel 2010] BERKEL, Frans v.: *SOFC 600 - Component and Cell Development, Work package 1 en 5*. SOFC 600 - Mini-Conference, Brussels, Februar 2010
- [Bessler 2006] BESSLER, Wolfgang G.: Gas Concentration Impedance of SOFC Anodes. In: *7th European SOFC Forum, Lucerne, Switzerland, paper P0707*, 2006
- [Bessler u. a. 2010] BESSLER, Wolfgang G. ; VOGLER, Marcel ; STORMER, Heike ; GERTHSEN, Dagmar ; UTZ, Annika ; WEBER, Andre ; IVERS-TIFFEE, Ellen: Model anodes and anode models for understanding the mechanism of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010), 13888-13903. <http://dx.doi.org/10.1039/C0CP00541J>. – DOI 10.1039/C0CP00541J
- [Betz 2011] BETZ, Thomas: *Beantwortung einer schriftlichen Anfrage an Kerafol*. Persönliche Mitteilung, 06 2011

- [Bieberle 2000] BIEBERLE, Anja: *The Electrochemistry of Solid Oxide Fuel Cell Anodes: Experiments, Modeling, and Simulations*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Diss., 2000
- [Bloom Energy 2011] BLOOM ENERGY: *ES-5000 Energy Server Product datasheet*. <http://www.bloomenergy.com/products/data-sheet/>. Version: 2011, Abruf: 4.3.11
- [BMBF 2010] BMBF: *Elektromobil in die Zukunft - Batterieforschung als Schlüssel*. Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) Referat Nanomaterialien, Neue Werkstoffe, Postfach 30 02 35, 53182 Bonn, 2010 <http://www.bmbf.de/pub/elektromobilitaet.pdf>
- [BMWi 2012] BMWI: *Die Energiewende in Deutschland. Mit sicherer, bezahlbarer und umweltschonender Energie ins Jahr 2050*. Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) Öffentlichkeitsarbeit, 11019 Berlin, 2012 <http://www.bmwi.de/DE/Presse/pressemitteilungen,did=475830.html>
- [BMWi 2010] BMWI, BMU: *Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung*. Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) Öffentlichkeitsarbeit, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Abteilung K I, 2010 <http://www.bmwi.de/DE/Mediathek/publikationen,did=360808.html>
- [Bonhoff 2009] BONHOFF, Klaus: *NOW Jahresbericht 2009*. NOW GmbH, Fasanenstraße 5, 10623 Berlin : Vorwort zum Jahresbericht, 2009
- [Borchardt u. Dörner 2009] BORCHARDT, Günther ; DÖRRER, Lars: SOFC - Grundlagen und Materialien. In: *Tagungsband der 2. Niedersächsische Brennstoffzellen Summer School, Hannover, 28.9.-2.10.2010* Landesinitiative Brennstoffzelle und Batterietechnologie Niedersachsen, 2009
- [Borchardt u. Dörner 2010] BORCHARDT, Günther ; DÖRRER, Lars: SOFC - Grundlagen und Materialien. In: *Tagungsband der 3. Niedersächsische Brennstoffzellen Summer School, Braunschweig, 13-17.09.2010* Landesinitiative Brennstoffzelle und Batterietechnologie Niedersachsen, 2010
- [Bossel 2003] BOSSEL, Ulf: Well-to-Wheel Studies, Heating Values, and the Energy Conservation Principle. In: *European Fuel Cell Forum, Luzern*, 2003
- [Brandon u. a. 2004] BRANDON, N.P. ; CORCORAN, D. ; CUMMINS, D. ; DUCKETT, A. ; EL-KHOURY, K. ; HAIGH, D. ; LEAH, R. ; LEWIS, G. ; MAYNARD, N. ; MCCOLM, T. ; TREZONA, R.: Development of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells for Operation at 500-600 °C. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 13 (2004), June, Nr. 3, S. 253 – 256

- [Carlowitz 2003] CARLOWITZ, Otto: Kategorien thermischer Abgasreinigungsanlagen. In: *Fachseminar Thermische Abgasreinigung* CUTEC-Institut, 2003
- [Carlowitz 2004] CARLOWITZ, Otto: Systemdemonstrator für die Energieversorgung dezentraler Anwendungen / Antragsskizze für das NBank-Projekt V3-80007746. 2004. – Forschungsbericht
- [Carlowitz 2011a] CARLOWITZ, Otto: *Einfluss der Dissoziation auf die adiabate Verbrennungstemperatur*. Persönliche Mitteilung, 2011
- [Carlowitz 2011b] CARLOWITZ, Otto: *Typische mittlere Verweilzeit für thermische Nachverbrennungsanlagen*. Persönliche Mitteilung, 2011
- [Caro 2006] CARO, Jürgen: Membranreaktoren für die katalytische Oxidation. In: *Chemie Ingenieur Technik* 78 (2006), Nr. 7, S. 899 – 912
- [Cerbe 1988] CERBE, G.: *Grundlagen der Gastechnik – Gasbeschaffung, Gasverteilung, Gasverwendung*. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1988 (3. Vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage (Studienbücher der technischen Wissenschaften))
- [Cerbe u. Hoffmann 1987] CERBE, G. ; HOFFMANN, H.-J.: *Einführung in die Wärmelehre. Von der Thermodynamik zur technischen Anwendung*. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1987 (8. durchgesehene Auflage)
- [Chen u. a. 2004] CHEN, M. ; HALLSTEDT, B. ; GAUCKLER, L.J.: Thermodynamic modeling of the $ZrO_{2-y}O_{1.5}$ system. In: *Solid State Ionics* 170 (2004), Nr. 3-4, S. 255–274
- [Corna u. Bertulesi 2010] CORNA, N. ; BERTULESSI, G.: The use of oxygen in biomass and Waste-To-Energy plants: a flexible and effective tool for emission and process control. In: *Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste (Venice, Italy), November 2010* International Waste Working Group (IWWG), 2010, S. 997–1007
- [Cussler 2009] CUSSLER, E.L.: *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, 2009 (Cambridge Series in Chemical Engineering). http://books.google.de/books?id=w_RXbN61PrEC. – ISBN 9780521871211
- [Dammeyer 2007a] DAMMEYER, Karl: Auslegung und Betrieb der Nachbrennkammer / CUTEC-Institut. 2007. – Interner Abschlussbericht
- [Dammeyer 2007b] DAMMEYER, Karl: *Diskussionen zur Auslegung und zum Betrieb der Nachbrennkammer*. Persönliche Miteilungen, 2007

- [Dekker u. a. 2009] DEKKER, N. ; WEES, H. van ; RIETVELD, B.: Determination of the Anode Flow Distribution in a SOFC Stack under Nominal Operating Conditions by EIS. In: S. C. SINGHAL, H. Y. (Hrsg.): *Solid Oxide Fuel Cells 11 (SOFC-XI)* Bd. 25, The Electrochemical Society, 2009, S. 1871–1878
- [Dietrich 2007a] DIETRICH, Ralph-Uwe: Abschlussbericht NBank W3-80007746. Systemdemonstrator für die Energieversorgung dezentraler Anlagen / CUTECH-Institut. 2007. – Forschungsbericht
- [Dietrich 2007b] DIETRICH, Ralph-Uwe: SOFC-Systemdemonstrator für die Energieversorgung dezentraler Anwendungen. 30.10.2007, Novotel, Hannover : 2. Niedersächsisches Brennstoffzellen-Forum, 2007
- [Dietrich u. a. 2012a] DIETRICH, Ralph-Uwe ; IMMISCH, Christoph ; LINDERMEIR, Andreas: Anode Offgas Recycle to improve Electrical Efficiency of an kW-class Solid Oxide Fuel Cell System using Propane Fuel. In: *19th World Hydrogen Energy Conference 2012, Toronto, Canada*, 2012
- [Dietrich u. a. 2012b] DIETRICH, Ralph-Uwe ; LINDERMEIR, Andreas ; SZEPANSKI, Christian ; LEITHNER, R. ; STENGER, S. ; HOFEN, M. von ; KRUPP, H. ; MERTENS, A. ; ORSINI, C. ; SEUME, J. ; BORCHARDT, G. ; DÖRRER, L. ; KÜSTER, T. ; HAMJE, J. ; WESLING, V. ; HEIKER, M. ; MARDORF, L.: Innovative components for efficient propane driven SOFC systems. In: *f-cell 2012, 8. – 10. Oktober 2012, Stuttgart*, 2012
- [Dietrich u. a. 2010] DIETRICH, Ralph-Uwe ; OELZE, Jana ; LINDERMEIR, Andreas ; CARLOWITZ, Otto ; SPITTA, Christian ; STEFFEN, Michael ; STAGGE, Hanno ; BECK, Hans-Peter ; CHEN, Shaofei ; SCHLITZBERGER, Christian ; LEITHNER, Reinhard: Abschlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben 251 ZN - Entwicklung eines neuartigen Konzeptes propanbetriebener SOFC-Brennstoffzellen durch Reformierung mit partieller Anodenabgas-Rückführung (AAGR) / CUTECH-Institut. 2010. – Forschungsbericht
- [Dixon u. a. 1963] DIXON, J.M. ; LAGRANGE, L.D. ; MERTEN, U. ; MILLER, C.F. ; PORTER II, J.T.: Electrical Resistivity of Stabilized Zirconia at Elevated Temperatures. In: *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963), April, Nr. 4, S. 276–280
- [DWV-Info 2010] DWV-INFO: *Welchen Umfang hat der Wasserstoffmarkt?* <http://www.dwv-info.de/wissen/faq.html>. Version: 2010, Abruf: 4.5.10
- [ElringKlinger 2012] ELRINGKLINGER: *Brennstoffzellen-Technologie für mobile und stationäre Anwendungen.* <http://www.elringklinger.de/de/forschung-entwicklung/neue-geschaeftsfelder/>

brennstoffzellen-technologie. Version: Januar 2012, Abruf: Januar 2012

[EMPA 2006] EMPA: *EMPA.Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Pressemitteilung*. www.empa.ch/plugin/template-/empa/1030/47336/---/1=1. Version: 2006, Abruf: 13.3.06

[Fergus 2005] FERGUS, J.W.: Sealants for solid oxide fuel cells. In: *J. Power Sources* 147 (2005), September, Nr. 1-2, S. 46–57

[Fischer 2008] FISCHER, Katharina: *Instationäres Betriebsverhalten und thermomechanische Beanspruchung tubularer Festoxidbrennstoffzellen*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Diss., 2008

[Froitzheim u. a. 2008] FROITZHEIM, J. ; MEIER, G.H. ; NIEWOLAK, L. ; ENNIS, P.J. ; HATTENDORF, H. ; SINGHEISER, L. ; QUADAKKERS, W.J.: Development of high strength ferritic steel for interconnect application in SOFCs. In: *Journal of Power Sources* 178 (2008), March, Nr. 1, S. 163–173

[George 2000] GEORGE, Raymond A.: Status of tubular SOFC field unit demonstrations. In: *Journal of Power Sources* 86 (2000), Nr. 1-2, 134 – 139. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00413-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00413-9). – DOI 10.1016/S0378-7753(99)00413-9. – ISSN 0378-7753

[Gungor 2008] GUNGOR, Afsin: Analysis of combustion efficiency in CFB coal combustors. In: *Fuel* (2008), S. 1083–1095

[Günther 1974] GÜNTHER, Rudolf: *Verbrennung und Feuerungen*. Springer-verlag, Berlin [u.a.], 1974

[Haering u. a. 2005] HAERING, C. ; ROOSENA, A. ; SCHICHL, H.: Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia systems. Part I: yttria-stabilised zirconia. In: *Solid State Ionics* 176 (2005), Januar, Nr. 3-4, S. 261–268

[Hamann u. Vielstich 1980] HAMANN, C.R. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie II/2*. Wiley VCH Verlag GmbH, 1980 <http://books.google.de/books?id=SNypPQAACAAJ>. – ISBN 9783527210824

[H.C. Starck GmbH 2007] H.C. STARCK GMBH: *Production Information: Solid Oxide Fuel Cell Products - ESC 2*. www.hcstarck-ceramics.com/medien/dokumente/document_35_SOFC_ESC2_web.pdf, 2007

[H.C. Starck GmbH 2009] H.C. STARCK GMBH: *Elektrolyt für kostengünstige, elektrolytgestützte Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit hoher Leistung und*

hoher mechanischer Festigkeit. Patentanmeldung WO/2009/103580, August 2009

- [H.C. Starck GmbH 2010] H.C. STARCK GMBH: *Production Information: Solid Oxide Fuel Cell Products - ESC 4*. www.hcstarck-ceramics.com/medien/dokumente/document_35_SOFC_ESC2_web.pdf, 2010. www.hcstarck-ceramics.de/medien/dokumente/document_165_-ESC4_web.pdf, Abruf: 20.01.11
- [Heddrich u. a. 2007] HEDDRICH, M.-P. ; DÖRRER, L. ; DIETRICH, R.-U. ; BORCHARDT, G. ; ARGIRUSIS, C.: A Simple Model for Prediction of Polarization Loss Phenomena in a SOFC Stack. In: *ECS transactions* 7 (2007), Nr. 1, S. 1987 – 1993
- [Heddrich 2010] HEDDRICH, Marc: SOFC-Systementwicklung zur Hausenergieversorgung. In: *3. Sächsischer Brennstoffzellentag*, 2010
- [Honda 2010] HONDA: *HONDA Stromerzeuger EX 7*. http://www.honda.de/tmppdf/HONDA_Stromerzeuger_Handys_EX_7_-_Daten_de.pdf, 2010
- [Hottel u. a. 1965] HOTTEL, H. C. ; WILLIAMS, G. C. ; M., Nerheim N. ; SCHNEIDER, G. R.: Burning Rate of Carbon Monoxide. In: *Tenth Symposium (International) on Combustion (Cambridge, England), August 1964* Bd. 10 Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1965, S. 997–1007
- [Huang u. a. 2007] HUANG, Zuohua ; ZHANG, Yong ; ZENG, Ke ; LIU, Bing ; WANG, Qian ; JIANG, Deming: Natural Gas-Hydrogen-Air Premixed Mixture Combustion with a Constant Volume Bomb. In: *Energy and Fuels* 21 (2007), Nr. 2, S. 692–698
- [IGTI 1999] IGTI: The Hybrid Cycle: Integration of the Gas Turbine with a Fuel Cell Session. Indianapolis, June 1999
- [Inaba u. Tagawa 1996] INABA, H. ; TAGAWA, H.: Ceria-based solid electrolytes. In: *Solid State Ionics* 83 (1996), Nr. Issues 1-2, S. 1–16
- [Janardhanan u. a. 2008] JANARDHANAN, V.M. ; HEUVELINE, V. ; DEUTSCHMANN, O.: Three-phase boundary length in solid-oxide fuel cells: A mathematical model. In: *Journal of Power Sources* 178 (2008), March, Nr. 1, S. 368–372
- [Kamata u. a. 1995] KAMATA, H. ; YONEMURA, Y. ; MIZUSAKI, J. ; TAGAWA, H. ; NARAYA, K. ; SASAMOTO, T.: High temperature electrical properties of the perovskite-type oxide LaSrMnO. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 56 (1995), July, Nr. 7, S. 943–950

- [Kerafol 2009] KERAFOLE: *Electrolyte Substrates Technical Information*. http://www.kerafol.com/fileadmin/user_upload/SOFC/downloads/Electrolyte_Substrates.pdf, 2009
- [Kestner 1986] KESTNER, D.: *Umstellung bestehender Dampferzeuger auf Wirbelschichtfeuerung*. VDI- Berichte Nr. 601. VDI-Verlag, 1986 (S. 107-124)
- [Kordes u. Simader 1996] KORDESCH, Karl ; SIMADER, Günter: *Fuel Cells and Their Applications*. Wiley-VCH; Weinheim, 1996
- [Kriha u. Weeks 2006] KRIHA, William; Zuckerman D. Ken; Liss L. Ken; Liss ; WEEKS, Brian: Natural Gas Liquefier Gas Clean Up System / Gas Technology Institute. 1700 South Mount Prospect Road, Des Plaines, IL, 60018, June 2006 (20285). – GTI Project
- [Kromschröder 2010] KROMSCHRÖDER: *Kromschröder Ionisationsbrenner ZMI*. [http://docuthek.kromschroeder.com/doclib,Name/Suchbegriff:Ionisationszuendbrenner,DokumentZMI\(D,GB,F\)](http://docuthek.kromschroeder.com/doclib,Name/Suchbegriff:Ionisationszuendbrenner,DokumentZMI(D,GB,F)). Version: 9 2010, Abruf: 29.7.2011
- [Kubaschewski u. Evans 1951] KUBASCHEWSKI, O. ; EVANS, E. L.: *Metallurgical Thermochemistry*. Academic Press; London : Butterworth-Springer, 1951
- [Leeper 2003] LEEPER, J.: Demonstration of a High Efficiency Solid Oxide Fuel Cell-MicroTurbine Hybrid Power System / Southern California Edison Company. 2131 Walnut Grove Avenue, Rosemead, CA 91770, 2003. – Technical Update Report No. 1004456
- [Leinfelder 2004] LEINFELDER, Robert: *Reaktionskinetische Untersuchungen zur Methan-Dampf-Reformierung und Shift-Reaktion an Anoden oxidkera-mischer Brennstoffzellen*, Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 2004
- [Leithner 2003] LEITHNER, Reinhard: *Brennstoffzelle mit integrierter Vergasung oder Reformierung*. Patentanmeldung DE10305806.0, 2003
- [Leithner u. Schlitzberger 2004] LEITHNER, Reinhard ; SCHLITZBERGER, Christian: *Strom aus Biomasse - Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) mit integrierter Biomassevergasung*. 5. Forschungskreis Solarenergie Symposium: Nachhaltige Energiewirtschaft und Klimaschutz in der Region, 17.-18. Juni 2004, Braunschweig, 2004
- [Li 2011] LI, Haiyong: *Ellingham Diagram Web Tool*. <http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/>. Version: 2011, Abruf: 15.3.2011

- [Lohren 2011] LOHREN, Oliver: SOFC-System zur Hausenergieversorgung. In: *Tagungsband der 4. Niedersächsische Brennstoffzellen Summer School, Braunschweig, 13-17.09.2010* Landesinitiative Brennstoffzelle und Batterietechnologie Niedersachsen, 2011
- [Martynczuk u. a. 2009] MARTYNCZUK, J. ; EFIMOV, K. ; ROBBEN, L. ; FELDHOFF, A.: Performance of Zinc-doped Perovskite-type Cathodes at Intermediate Temperatures and under Carbon Dioxide Atmosphere. In: *ECS Transactions* 25 (2009), Nr. 2, S. 2527–2536
- [Megel u. Sauchuk 2008] MEGEL, S. ; SAUCHUK, V.: *Jahresbericht 2008 des Fraunhofer-Instituts für Keramische Technologien und Systeme IKTS Dresden*. 2008
- [Mukerjee u. a. 2003] MUKERJEE, S. ; HALTINER, K. ; SHAFFER, S. ; AL et: Development of a Solid Oxide Fuel Cell stack by Delphi and Battelle. In: SINGHAL, S. C. (Hrsg.) ; DOKIYA, M. (Hrsg.) ; The Electrochemical Society, Inc. (Veranst.): *Solid Oxide Fuel Cells VIII* The Electrochemical Society, Inc., 2003, S. 88 – 97
- [Müller u. a. 1998] MÜLLER, Axel ; WEBER, André ; BEIE, Hans J. ; KRÜGEL, Albert ; GERTHSEN, Dagmar ; IVERS-TIFFÉE, Ellen: Influence of Current Density and Fuel Utilization on the Degradation of the Anode. In: *Proc. of the 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Nantes France, June 1998*, 1998
- [Naoumidis u. a. 1999] NAOUMIDIS, A. ; AHMAD-KHANLOU, A. ; SAMARDZIJA, Z. ; KOLAR, D.: Chemical interaction and diffusion on interface cathode/electrolyte of SOFC. In: *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 365 (1999), September, Nr. 1-3, S. 277–281
- [Nerlich u. a. 2010] NERLICH, V. ; SCHULER, A. ; MAI, A. ; DOERK, T.: Cogeneration in single family homes with fuel cell heating appliances. In: DETLEF STOLTEN, Thomas G. (Hrsg.) ; WHEC (Veranst.): *18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC 2010 Proceedings Speeches and Plenary Talks* WHEC, 2010, S. 19 – 26
- [NIST 2011] NIST: *NIST Chemistry WebBook*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Version: 2011, Abruf: 25.03.11
- [Oelze 2006] OELZE, Jana: *Untersuchungen an Adsorbentien zur Entfernung schwefelhaltiger Komponenten in Flüssiggas mittels GC/MS und anderen Methoden*, Technische Universität Clausthal, Diplomarbeit, 2006
- [Oertel u. Fleischer 2001] OERTEL, Dagmar ; FLEISCHER, Torsten: *Brennstoffzellen-Technologie: Hoffnungsträger für den Klimaschutz*. Erich Schmidt Verlag, 2001

- [Office of Fossil Energy 2004] OFFICE OF FOSSIL ENERGY: *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*. <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/fuelcells/seca/pubs/FCHandbook7.pdf>: U.S. Department of Energy, 2004
- [O'Hayre u. a. 2005] O'HAYRE, Ryan ; BARNETT, David M. ; PRINZ, Fritz B.: The Triple Phase Boundary. A Mathematical Model and Experimental Investigations for Fuel Cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005), January, Nr. 2, A439-A444. <http://jes.ecsdl.org/content/152/2/A439.abstract>
- [Otterstedt 2006] OTTERSTEDT, Ralph: U-i-Kennlinien und Impedanzmessungen von ESC2-Zellen. 2006. – Forschungsbericht
- [Petrovsky u. a. 2003] PETROVSKY, T. ; ANDERSON, H.U. ; PETROVSKY, V.: Impedance spectroscopy and direct current measurements of YSZ films. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 756 (2003), S. EE4.7.1 – EE4.7.6
- [Pfeiffer 2007] PFEIFFER, Herbert: *Taschenbuch Industrielle Wärmetechnik*. Vulkan Verlag, 2007 <http://books.google.se/books?id=ZrqY2IMu6gIC>. – ISBN 9783802729379
- [Rajan u. Wen 1980] RAJAN, Renga R. ; WEN, C. Y.: A Comprehensive Model for Fluidized Bed Coal Combustors. In: *AIChE Journal* 26 (1980), Nr. 4, S. 642–655
- [Ramage u. a. 2004] RAMAGE, Michael P. ; AGRAWAL, Rakesh ; BODDE, David L. et a.: *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*. The National Academies Press, 2004 <http://www.nap.edu/catalog/10922.html>. – ISBN 9780309091633
- [Ramsauer 2009] RAMSAUER, Peter: *NOW Jahresbericht 2009*. NOW GmbH, Fasanenstraße 5, 10623 Berlin : Grußwort zum Jahresbericht, 2009
- [Rietveld 2010] RIETVELD, Bert: *SOFC600 EU-Projekt*. www.sofc600.eu: Energy research Centre of the Netherlands, 2010
- [Rubin 2005] RUBIN, Sebastian: Abschlussbericht EFRE 2002.105. Entwicklung und Erprobung eines Kompaktgaserzeugers für Brennstoffzellensysteme zur mobilen und stationären Energieversorgung / CUTECH-Institut. 2005. – Forschungsbericht
- [Sakaki u. a. 1999] SAKAKI, Y. ; TAKEDA, Y. ; KATO, A. ; ESAKI, Y. et a.: *$Ln(1-x)Sr(x)MnO(3)$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$ and Gd) as the cathodematerial for solid oxide fuel cells*. March 1999

- [Samuelsen 2002] SAMUELSEN, Scott: *Hybrid Fuel Cell/Gas Turbine Systems*. http://www.nfrcr.uci.edu/2/Activities/ResearchSummaries/Hybrid_FC-GT_Systems/Hybrid220kW/Index.aspx, 2002
- [Schneider 2004] SCHNEIDER, Frank: *Eigenschaften der N3- -Ionen im System Zr-O-N*, Justus-Liebig-Universität Gießen, Diss., 2004
- [Seydel 2003] SEYDEL, Johannes: *Nanokristallines Zirkonoxid für Hochtemperatur-Brennstoffzellen*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2003
- [SFC Energy AG 2010] SFC ENERGY AG: *Märkte der EFOY-Brennstoffzellen*. www.efoy.com/de/brennstoffzellen-maerkte.html, 2010
- [SFC Energy AG 2011] SFC ENERGY AG: *DMFC vs H2 - pdf - deutsch*. www.efoy.com/images/stories/pdfneu/dmfc_vs_h2_jmueller_de.pdf, 2011
- [Shaffer 2008] SHAFFER, Steven: *Delphi SOFC Development Update*. <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/08/seca/Presentations/Shaffer.pdf>. Version: August 2008, Abruf: 26.1.2012
- [Singhal 2008] SINGHAL, Subhash C.: *SOLID OXIDE FUEL CELLS*. Electrochemistry Encyclopedia. <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-f02-sofc.htm>. Version: 2008, Abruf: 1.3.2010
- [Singhal u. Kendall 2003] SINGHAL, Subhash C. ; KENDALL, Kevin: *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier Ltd., 2003
- [Smith 1965] SMITH, T.: Diffusion Coefficients and Anion Vacancy Concentrations for the Zirconium-Zirconium Dioxide System. In: *Journal Electrochemical Society* 112 (1965), Nr. 6, S. 560–567
- [Spencer 2006] SPENCER: *Propane Oriented Issues for Fuel Cell Assessment*. Spencer Management Associates. http://www.propanecouncil.org/uploadedFiles/REP_110712006
- [Stagge 2009] STAGGE, Hanno: *Steigerung der Verfügbarkeit zellengestützter elektrischer Energiequellen durch Konzepte mit paralleler Schaltungsstruktur am Beispiel der festoxidkeramischen Brennstoffzelle*, TU Clausthal, Diss., 2009
- [Staxera GmbH 2005] STAXERA GMBH: Product Data Sheet – Mk 100 stack / Staxera GmbH. 2005. – Forschungsbericht
- [Staxera GmbH 2007] STAXERA GMBH: *Mk100-Stack WP507 Produktdatenblatt*. 2007

- [Stelter u. a. 2009] STELTER, Michael ; MEGEL, Stefan ; MARSCHALLEK, Felix ; MOSCH, Sindy: Neue keramische Werkstoffe für Hochtemperaturbrennstoffzellen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 81 (2009), Nr. 5, S. 629 – 635
- [Stübner 2002] STÜBNER, Ralph: *Untersuchungen zu den Eigenschaften der Anode der Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)*, Technische Universität Dresden, Diss., 2002
- [Szepanski u. a. 2012] SZEPANSKI, Christian ; DIETRICH, Ralph-Uwe ; ANDREAS, Lindermeir: Lower Saxony SOFC Research Cluster: Development of a portable propane driven 300 W SOFC-system. In: *10th European SOFC Forum, Lucerne, Switzerland, poster A1320*, 2012
- [Team 2007] TEAM, IPCC Core W. ; PACHAURI, R.K. (Hrsg.) ; REISINGER, A. (Eds.) Abdelkader A. (Hrsg.) ; BOJARIU, Roxana (Hrsg.) ; AL., Sandra D. (Hrsg.): *Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, 2007
- [Thomas 2009] THOMAS, C.E.: Fuel cell and battery electric vehicles compared. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), August, Nr. 15, S. 6005–6020
- [ThyssenKruppVDM 2010] THYSENKRUPPVDM: *Crofer 22 APU, Werkstoffdatenblatt Nr. 4146, Ausgabe Januar*. 2010
- [Tompsett u. a. 2000] TOMPSETT, G. A. ; FINNERTY, C. ; KENDALL, K. ; ALSTON, T. ; SAMMES, N.M.: Novel applications for micro-SOFCs. In: *Journal of Power Sources* 86 (2000), Nr. 1-2, S. 376 – 382
- [Truma Gerätetechnik GmbH & Co. KG 2011] TRUMA GERÄTETECHNIK GMBH & CO. KG: *Brennstoffzelle VeGA*. <http://www.truma.com/de/de/stromversorgung/brennstoffzelle-vega.php>, 2011
- [Visco 2003] VISCO, Steven J.: *LBNL Activity Overview*. <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/03/secacore/secacore03.html>. Version: February 2003, Abruf: 18.4.10
- [Wackerl 2007] WACKERL, Jürgen: *Untersuchungen zum Einsatz neuer Werkstoffe für SOFC-Anwendungen*. <http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2008/2148/>, Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Dissertation, Mai 2007

- [Webb u. Pruess 2003] WEBB, S. W. ; PRUESS, K.: The Use of Fick's Law for Modeling Trace Gas Diffusion in Porous Media. In: *Transport in Porous Media* 51 (2003), S. 327–341
- [Weber 2002] WEBER, Andre: *Entwicklung und Charakterisierung von Werkstoffen und Komponenten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Universität Fridericiana Karlsruhe, Diss., 2002
- [West 1992] WEST, Anthony R.: *Grundlagen der Festkörperchemie*. VCH; Weinheim [u.a.], 1992
- [Willich u. a. 2011] WILlich, Caroline ; WESTNER, Christina ; SEIDLER, Stephanie ; FLORIAN LEUCHTA, Moritz H. ; KALLO, Josef ; MAIER, Uwe ; FRIEDRICH, K. A.: Pressurized Solid Oxide Fuel Cells: Operational Behavior. In: *H2 Expo 2011, Hamburg*, 2011
- [Wilson u. a. 2006] WILSON, J.R. ; KOBsirIPHAR, W. ; MENDOZA, R. ; CHEN, H. ; HILLER, J.M. ; MILLER, D.J. ; THORTNON, K. ; VOORHEES, P.W. ; ADLER, S.B. ; BARNETT, S.A.: Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode. In: *nature materials* 5 (2006), Juli, S. 541–544
- [Wunderlich 2007a] WUNDERLICH, C.: Staxera SOFC Stack Concept for Compact Stationary and Mobile Applications. In: *DGM Fortbildungsseminar: Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*. 25.-27.4.07, Jülich, 2007
- [Wunderlich 2007b] WUNDERLICH, C.: Staxera SOFC Stacks in Series Production. Fuel Cell Seminar, San Antonio, 2007
- [Zhanga u. a. 2008] ZHANGA, X. ; GAZZARRIA, J. ; ROBERTSONA, M. ; DECÈS-PETIT, C. ; KESLER, O.: Stability study of cermet-supported solid oxide fuel cells with bi-layered electrolyte. In: *Journal of Power Sources* 185 (2008), S. 1049 – 1055